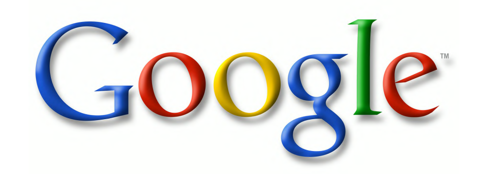
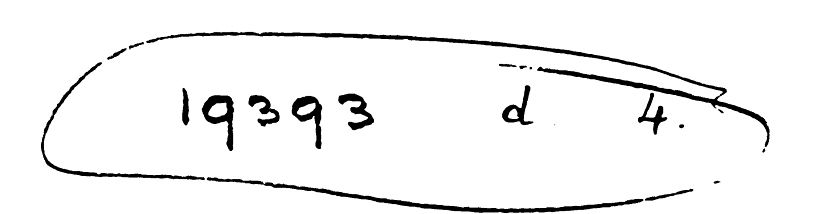





NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639665 0





MOLEKULARPHYSIK

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

MIKROSKOPISCHER UNTERSUCHUNGEN UND ANLEITUNG ZU SOLCHEN

SOWIE EINEM

ANHANG ÜBER MIKROSKOPISCHE ANALYSE

VON

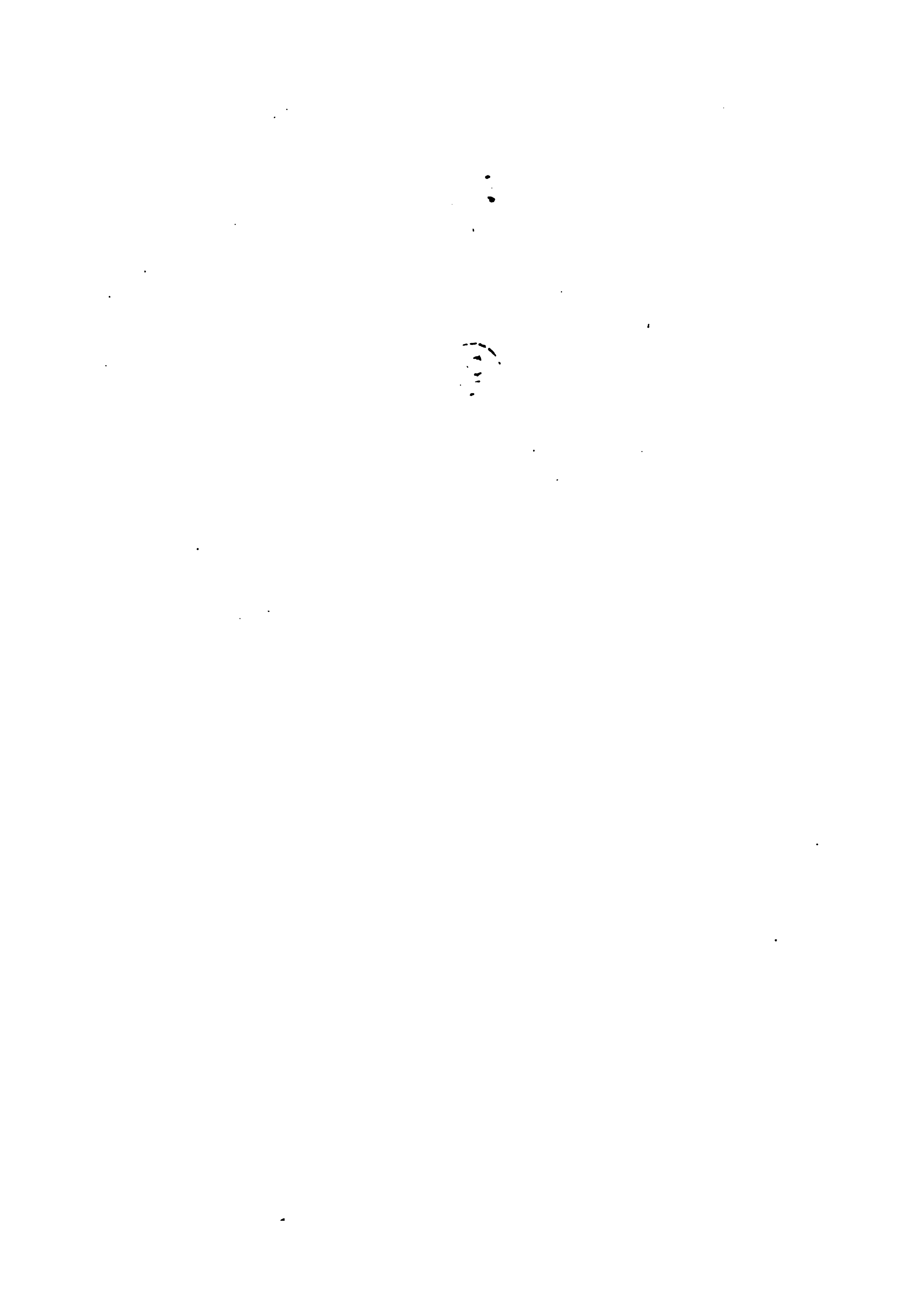
DR. O. LEHMANN

PROFESSOR DER ELEKTROTECHNIK AM KGL. POLYTECHNIKUM
ZU DRESDEN.

ZWEITER BAND

MIT 249 FIGUREN IM TEXT, 4 LITHOGRAPHIRTEN UND 1 CHROMOLITHOGRAPHIRTEN TAFEL.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1889.



MOLEKULARPHYSIK

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

MIKROSKOPISCHER UNTERSUCHUNGEN UND ANLEITUNG ZU SOLCHEN

SOWIE EINEM

ANHANG ÜBER MIKROSKOPISCHE ANALYSE

VON

Dr. O. LEHMANN
PROFESSOR DER ELEKTROTECHNIK AM KGL. POLYTECHNIKUM
ZU DRESDEN.



ZWEITER BAND

MIT 249 FIGUREN IM TEXT, 4 LITHOGRAPHIRTEN UND 1 CHROMOLITHOGRAPHIRTEN TAFEL.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1889.

INHALT.

Seite

III. Zustandsänderungen gasförmiger Körper.

1. Expansionsvermögen 1
   a. Bewegung in Gasen 1
   b. Diffusion 4
   c. Diffusion durch poröse Körper 6
2. Chemische Verbindung . . 10
   a. Verbrennung und Dissociation von Gasen 10
      1. Wasserdampf 12
      2. Untersalpetersäure 13
      3. Phosphorpentachlorid . . . 14
      4. Quecksilberjodid 14
      5. Bromwasserstoffsaures Amylen 14
      6. Schwefelsäure 14
      7. Aethylen 15
      8. Salpetersäure 15
      9. Schwefel und Selen 15
      10. Jod, Brom und Chlor . . . 15
      11. Ozon 15
      12. Kohlensäure 15
      13. Salzsäure 15
      14. Kali und Natron 16
      15. Chlormagnesium 16
      16. Ammoniak 16
   b. Flammen und Explosionen . . 17
   c. Rauch und Ruß 31
3. Verflüchtigung fester Körper 33
   a. Dissociation fester Körper . . 33
      1. Ammoniumchlorid 33
      2. Phosphoniumchlorid . . . 35
      3. Phosphoniumbromid . . . 35
      4. Ammoniumhydrosulfid . . 35
      5. Cyanammonium 35
      6. Carbaminsaures Ammoniak 35
      7. Antimonchlorid und Phosphorbromid 36
      8. Chloralhydrat 36
      9. Hydrate der Kohlensäure . 36
      10. Phosphorwasserstoffhydrat . 36
      11. Hydrat des Schwefelwasserstoffs 36
      12. Hydrat der schwefligen Säure 37
   b. Sublimation 37
      1. Cyansäure 38
      2. Phosphor 38
      3. Cyan und Paracyan 38
      4. Oxymethylen 38
   c. Mehrfache Condensationspunkte 41
   d. Verwitterung 43
      1. Kohlensaurer Kalk 44
      2. Chlorsilberammoniak . . . 44
      3. Quecksilberoxyd 47
      4. Silberoxyd 47
      5. Iridiumoxyd 48
      6. Mangancarbonat 48
      7. Silbercarbonat 48
      8. Bleicarbonat 48
      9. Baryumcarbonat 48
      10. Natriumdicarbonat 48
      11. Kaliumcarbonat 48
      12. Ammoniumcarbonat . . . 48

Seite
13. Sulfate von Calcium, Baryum, Strontium und Blei . . . 48
14. Jodtrichlorid 49
15. Kupferoxyd 49
16. Wasserhaltige Salze 49
1. Bittersalz 53
2. Eisenvitriol 54
3. Gyps 56
e. Feste Explosivkörper 59
1. Schwarzpulver 60
2. Schießbaumwolle 64
3. Pikrate 65
4. Chlorsaures Kali 65
5. Fulminate 65
6. Silberoxalat 65
7. Jodstickstoff 65
8. Diazobenzol 66
f. Verbrennung fester Körper . . 66
g. Pseudosublimation 69
1. Arsenwasserstoff 70
2. Schweflige Säure 70
3. Kohlenoxyd 70
4. Eisenchlorür 70
5. Zinkoxyd 70
6. Siliciumfluorid 70
7. Selen- und Tellurwasserstoff 71
8. Zinnoxyd 71
9. Zweifach Platinchlorid . . 71
10. Platinwasserstoff 72
11. Kupfer 72
12. Schwefelkupfer 73
13. Kohle 73
14. Eisenoxyd und Kobaltoxyd 74
4. Absorption durch feste Körper 74
a. Verbrennungspseudomorphosen 74
b. Diffusion von Gasen durch feste Körper 81
c. Chemische Adsorption 83
d. Physikalische Adsorption . . . 97
1. Blei 99
2. Wismuth 99
3. Zinn 99
4. Zink 99
5. Kupfer 99
6. Schwefel 100
7. Kohle 100
8. Manganhyperoxyd 100
9. Thonerde 100
10. Kieselerde 100
11. Rothes Quecksilberjodid . . 100
12. Kupfervitriol 100
13. Stärke 100
14. Eosin 100
15. Torf 100
16. Salmiakpulver 100
17. Salpeter 100
18. Kalkspath 100
19. Kohlensaures Blei 100
5. Gaslösungen 111
a. Uebersättigte Gaslösungen . . 111
b. Chemische und physikalische Absorption 124
c. Dissociation von Flüssigkeiten 132
1. Chlorschwefel 136
2. Bromwasserstoffsäure . . . 137
3. Untersalpetersäure 137
4. Bicarbonate 137
5. Ammoniaksalze 138
6. Acetate 138
7. Chlorcalciumlösung 138
8. Chlorhydrat 138
6. Verdampfung 139
a. Dampfspannung 139
b. Siedeverzüge 151
7. Condensation 154
a. Dunstkörperchen 154
b. Nebelbildung 165
c. Wasserhaut 175
8. Mehrfache Sättigungspunkte 187
a. Erstarrungstension 187
b. Transformationstension 192
c. Verwitterungstension 195
d. Tension von Lösungen und Gemengen 197
9. Der kritische Punkt 200
a. Anomalien der Compressibilität und Ausdehnung 200
b. Continuität des Uebergangs . . 207
c. Kritischer Punkt von Gemengen 212
10. Elektrische Entladungen . 220
a. Convektive Entladung 220
b. Leuchtende Entladung 226
1. Der elektrische Wind . . 226

	Seite
II. Positive und negative Entladung	237
III. Arten der leuchtenden Entladung	247
IV. Einfluss der Entladungsintensität	254
V. Einfluss der Gasdichte	265
VI. Einfluss der Form des Gefäßes	268
VII. Einfluss der Form der Elektroden	277
VIII. Einfluss des Abstandes der Elektroden	288
IX. Einfluss der Substanz der Elektroden	301
X. Elektrische Schatten	309
XI. Einfluss elektrischer Körper	312
XII. Einfluss magnetischer Körper	317
XIII. Einfluss des Gases	320
XIV. Einfluss der Temperatur	324
XV. Einfluss der Strömungen im Gase	325
XVI. Chemische Wirkungen der Entladung	327
11. Einwirkung des Lichtes auf Gase	335

Schluss.

1. Molekulartheorien	340
a. Kräfte und Atome	340
b. Gravitation	348
c. Elektricität, Magnetismus und Licht	354
d. Cohäsion, Elasticität u. Wärme	368
e. Krystallstruktur	376
f. Chemische Verbindung	391
g. Allotropie, Polymorphismus u. Isomerie	398
I. Theorie der Allotropie	398
II. Theorie der chemischen Isomerie	399
III. Theorie des Polymorphismus	404
IV. Theorie der Zwillingsstruktur	406
V. Theorie der physikalischen Isomerie	409

	Seite
h. Krystallwachsthum	415
i. Lösung	421
k. Schicht- und Mischkrystalle	427
l. Schmelzen	434
m. Elektrolyse	448
n. Gasförmige Körper	458
o. Verdampfung	471
p. Elektrische Entladungen	476
2. Organismen	482
a. Die organischen Formen	482
b. Das Protoplasma und seine Bewegung	488
c. Zellkern und Zelltheilung	505
d. Copulation und Befruchtung	513
e. Beziehungen zwischen anorganischer und organischer Natur	518

Anhang.

Ueber Krystallanalyse.

1. Chemische Analyse	533
a. Mikrophysikalische Methoden	533
1. Tetramethyldiamidotriphenylmethan	541
2. Diphenylnaphtylmethan	541
3. Triphenylmethan	541
4. Triphenylmethan mit Anilin	541
5. Chlorwasserstoffsaures Chrysoidin	541
6. Dinitroparakresol	541
7. Styphninsäure	541
8. Naphtalin	541
9. Nitrotoluidin	542
10. Dinitrotoluol	542
11. Dinitrobrombenzol	542
12. Dinitrobrombenzol mit Anilin	542
13. Metadinitrobenzol	542
14. Cinchonin	542
15. Strychnin	542
16. Resorcin	542
17. Phtalophenon	542
18. Binitroorthokresol	542
19. Salpetersaures Anilin	542
20. Salpetersaures Paratoluidin	542
21. Trinitrometakresol	542
22. Amidoazobenzol	542

Seite
23. Toluylendiamin 542
24. Paraphenylendiamin . . . 542
25. Metaphenylendiamin . . . 542
26. Metaphenylendiamin mit Wasser 542
27. α-Naphthol 542
28. Paraphenylendiaminchlorhydrat 543
29. Nitroorthokresol-Silbersalz. 543
30. Nitrat des Nitroorthotoluidins 543
31. Sulfat des Nitroorthotoluidins 543
32. Paraphenylchinolin 543
33. Orthoquecksilberditolyl . . 543
34. α-Quecksilberdinaphtyl . . 543
35. Orthoacettoluid 543
36. Orthoamidotoluolsulfosaures Natrium 543
37. β-Naphtylphenylamin . . . 543
38. Metadichloracetanilid . . . 543
39. Amidonaphtalinsulfosaures Natrium 543
40. Nitroorthotoluidin 543
41. Amidokresol 543
42. Chinondihydroparadicarbonsäureester 543
43. Succinylobernsteinsäureester 543
44. Dioxychinonparadicarbonsäureester 543
45. Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester 543
b. Mikrochemische Methoden . . 546
c. Vergleichende Krystallanalyse . 556
A. Schmelzprobe 558
B. Lösungsprobe 561

2. Strukturanalyse 564
a. Gesteine und Schlacken . . . 564
b. Schnee und Hagel 568
1. Schneekügelchen 569
2. Klümpchen oder sandartiger Schnee 572
3. Igelartige Klümpchen . . . 572
4. Wollige Klümpchen 572
5. Nadeln 572
6. Pyramiden 572
7. Plättchen 573
8. Sterne 573
Nachträge und Berichtigungen . . . 583
Litteraturverzeichnis 616
Sachregister 661
Autorenregister 685

III. Zustandsänderungen gasförmiger Körper.

1. Expansionsvermögen.

a) Bewegung in Gasen.

Als Flüssigkeiten wurden solche Körper bezeichnet, welche keine Verschiebungselasticität, wohl aber Cohäsion besitzen. Den Gasen fehlt nicht nur die Verschiebungselasticität*), sondern auch die Cohäsion, ja in der Regel besitzen sie sogar eine negative Cohäsion, ein Bestreben sich auszudehnen, welchem sie folgen, soweit nur der dargebotene Raum und die Gravitationskraft es gestatten.

Die Definition der Cohäsion wurde auf das Faktum gegründet, dass bei Einwirkung eines bestimmten Zuges (auf feste oder flüssige Körper) ein Riss entsteht. Ein solches Faktum ist bei Gasen niemals beobachtet worden. Selbst bei den äußerst rapiden Deformationen, wie sie die Geschosse unserer modernen Schusswaffen zu erzeugen vermögen, zeigt sich, wie aus den höchst interessanten Versuchen von Mach und Wentzel (1885) hervorgeht, auch nicht die mindeste Spur eines Risses. Die Luft wird, selbst bei Geschwindigkeiten, die die Schallgeschwindigkeit bedeutend übersteigen, vor dem Geschosse verdichtet, hinter demselben verdünnt, aber nirgends zeigt sich auch nur eine Andeutung einer Discontinuität. Zwischen der meist verdichteten Luftmasse und der meist verdünnten finden sich ohne Unterbrechungen in stetiger Folge alle übrigen Dichtigkeitsgrade.

Neuerdings haben Mach und Salcher (1887) den Zustand der Luft in der Nähe eines fliegenden Geschosses nicht nur mittelst des Schlierenapparates untersucht, sondern sogar mit Hülfe der Photographie

*) Abgesehen von den Hypothesen der Undulationstheorie I. pag. 243.

bei Momentanbeleuchtung durch elektrische Funken photographirt. Fig. 376 zeigt schematisch die auf solchem Wege gewonnenen Resultate, deren Beschreibung ich mit einigen Kürzungen in den Worten der Autoren folgen lasse:

»Eine optisch nachweisbare Verdichtung vor dem Projektil, beziehungsweise eine sichtbare Grenze derselben zeigt sich nur bei Projektilgeschwindigkeiten, welche die Schallgeschwindigkeit von rund 340 m in der Sekunde übersteigen. ...



Fig. 376.

»Bei genügender Projektilgeschwindigkeit erscheint auf dem Bilde die Grenze der vor dem Projektil verdichteten Luft ähnlich einem das Projektil umschließenden Hyperbelast, dessen Scheitel vor dem Kopf des Projektils und dessen Axe in der Flugbahn liegt. Denkt man sich diese Curve um die Schusslinie als Axe gedreht, so erhält man eine Vorstellung von der Grenze der Luftverdichtung im Raume. Aehnliche, aber geradlinige Grenzstreifen gehen von der Kante des Geschossbodens divergirend und symmetrisch zur Schusslinie nach rückwärts ab. Aehnliche, aber schwächere Streifen setzen sich endlich an andern Punkten des Geschosses an. Alle diese Streifen schließen etwas kleinere Winkel mit der Schusslinie ein, als die Aeste der erwähnten Grenzlinie. Bei größerer Projektilgeschwindigkeit werden die Winkel der Grenzstreifen mit der Schusslinie kleiner.

»Bei der größten bisher angewandten Geschwindigkeit tritt eine neue Erscheinung deutlich hervor. Der Schusskanal erscheint hinter dem Projektil mit eigenthümlichen Wölkchen erfüllt (Fig. 376), deren Bedeutung alsbald näher erörtert werden soll.«

Was nun die Erklärung dieser Resultate anbelangt, so ist dieselbe so einfach, dass Mach die Erscheinungen theilweise schon vorhersagen konnte.

Sei $a\,b$ Fig. 377 ein stabförmiges, mit einer die Schallgeschwindigkeit übertreffenden Geschwindigkeit voranschreitendes Projektil. An der Vorderfläche a desselben werden beständig Luftverdichtungen erzeugt, wie von einem tönenden Stabe, welche in Kugelwellen sich im Raume ausbreiten. Hinter der Fläche a finden sich deshalb unendlich viele solche Kugelwellen, deren Radius dem Abstande von a proportional zunimmt, so dass sie sich zu einer genau kegelförmigen Welle, $m\,a\,n$, welche die einzelnen Kugeln tangirt, zusammensetzen. Wäre die Projektilgeschwindigkeit gerade gleich der Schallgeschwindigkeit, so wäre der Kegelwinkel genau 90°, je größer aber die Projektilgeschwindigkeit wird, um

so spitzer wird der Kegelwinkel, während dagegen umgekehrt Verminderung derselben unter die Schallgeschwindigkeit ein Fortschreiten der Wellen über *a* hinaus zur Folge hätte, womit die Erzeugung der Kegelwelle und überhaupt jeder Welle von bleibender Form unmöglich würde.

Aehnliches gilt vom Ende *b*, wo die entstehenden Verdünnungswellen sich zu einer das Geschoss begleitenden Kegelwelle *abp* zusammensetzen.

Aus der Größe des Kegelwinkels kann, wenn die Geschossgeschwindigkeit bekannt ist, die Schallgeschwindigkeit abgeleitet werden und

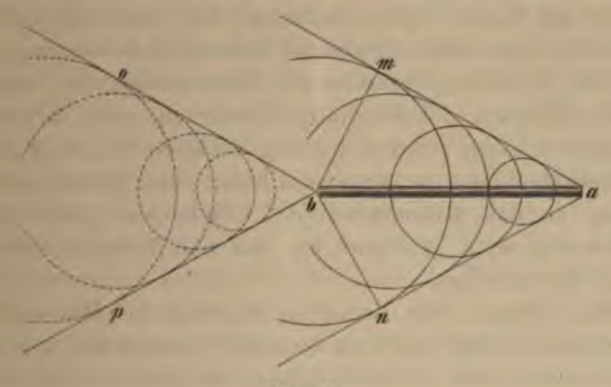


Fig. 377.

umgekehrt. Dass nun in Wirklichkeit der Kegelwinkel der vorderen Wellenfläche nicht constant ist, sondern sich erst in größerer Entfernung vom Geschoss asymptotisch dem des hinteren Kegels nähert, beweist, dass dort die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen nicht constant ist, sondern dass diese sich in dem Maße schneller fortpflanzen, als der Grad der Verdichtung höher ist. In der That geht aus Versuchen von Regnault und Mach, sowie aus theoretischen Untersuchungen von Lagrange, Poisson, Stokes, Earnshaw, Riemann und Tumlirz hervor, dass die Schallgeschwindigkeit bei sehr starker Luftverdichtung die der gewöhnlichen Schallwellen erheblich übertrifft. In der Nähe der Vorderfläche des Geschosses, wo die Verdichtung eine sehr hohe ist, wird also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit sehr groß sein und sich in dem Maße, wie die Wellen im Raume fortschreiten, also die Verdichtung abnimmt, der normalen nähern.

Einige Schwierigkeiten bereitet die Erklärung der Wölkchen hinter dem Projektil. Die Autoren bemerken hierüber:

»Diese Wölkchen erscheinen fast regelmäßig und symmetrisch wie Perlen auf eine längs der Schusslinie gezogene Schnur aufgereiht und haben ganz das Aussehen der Wölkchen von erwärmter Luft, welche

1*

der elektrische Funke beim Durchschlagen der Luft zurücklässt, in welchen man, nach der Schlierenmethode beobachtend, deutlich Wirbelbewegungen erkennt.

»Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass hinter dem Projektil solche auf der Schusslinie aufgereihte Wirbelringe entstehen, weil die zunächst den hintern Theil des Projektilmantels umgebende Luft wegen der Reibung mit geringerer Geschwindigkeit in den luftverdünnten Schusskanal einströmt, als die die erstere einschließende Luft. Alle Bedingungen für das Auftreten von Wirbelringen sind hier gegeben, um so mehr, als bei genügender Projektilgeschwindigkeit und genügendem Projektildurchmesser am Boden ein wirkliches Vacuum entstehen kann, in welches hinein eine discontinuirliche Flüssigkeitsbewegung stattfindet.«

Dass die Wirbelringe mittelst der Schlierenmethode, welche direkt nur Verschiedenheiten des Brechungsexponenten, nicht Bewegungen erkennbar machen kann, sichtbar werden, erklären die Autoren durch die Temperaturerhöhung der in den leeren Raum einströmenden Luft in Folge der Reibung an den Seitenflächen des Geschosses, welche einer ungefähren Schätzung nach genügend ist, um eine Temperaturerhöhung um etwa 47° C. zu erzeugen.

Was des Näheren das Verhalten der Gase bei Druck und Temperaturänderungen betrifft, so wird dasselbe (wenigstens, wie noch näher ausgeführt werden soll, wahrscheinlich), insoweit nicht nachweisbare chemische Umsetzungen eintreten, allein durch das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz regulirt, welches aussagt, dass das Produkt von Druck und Volumen dividirt durch die Summe 273 + der in Celsiusgraden ausgedrückten Temperatur stets den gleichen Werth besitzt. Da in jedem Lehrbuch der Physik dieses wichtige Gesetz ausführlich besprochen wird, erscheint es unnöthig, hier darauf weiter einzugehen.

b) Diffusion.

Zwei Flüssigkeiten in Contakt gebracht, bilden im Allgemeinen eine scharfe Grenze mit einer gewissen Oberflächenspannung. Nur wenn die Oberflächenspannung, wie früher gezeigt, Null ist, wird die Grenze verwaschen und die Flüssigkeiten mischen sich, entweder in beschränktem Verhältnis, wenn durch die Bildung der Mischungen die Oberflächenspannung von Null verschieden wird oder in jedem Verhältnis, wenn dies nicht der Fall ist.

Werden zwei Gase gemischt, mögen sie auch zu ganz ungewöhnlich hoher Dichte, größer als die mancher Flüssigkeiten, comprimirt sein, so mischen sie sich stets in jedem Verhältnis, falls sie überhaupt indifferent bleiben und nicht etwa eine chemische Verbindung mit einander ein-

gehen, die feste oder flüssige Niederschläge eines neuen Körpers zur Folge hat. Auffallend ist die in manchen Fällen sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Gase. So fanden neuerdings Jawein und Lamansky, dass Naphtagas sich mit Luft nur beim tüchtigen Durchschütteln mischt.

Temperatur und Druck resp. Volumen bleiben bei der Mischung dem Dalton'schen Gesetze zufolge unverändert und im Uebrigen erscheinen sämmtliche physikalische Eigenschaften der Mischung als arithmetische Mittelwerthe derjenigen der Componenten. Entscheidende Untersuchungen über die Gültigkeit des Gesetzes bei sehr hohen Gasdichten liegen allerdings noch nicht vor.

Nach den neuesten Untersuchungen von Guglielmo und Musina (1887) zeigt sich beim Mischen von Dämpfen (d. h. leicht condensirbaren Gasen) und Gasen von gleichem Druck nur eine geringe Aenderung des Druckes, so dass also hier das Dalton'sche Gesetz nicht in aller Strenge Gültigkeit besitzt, wenn auch die Abweichungen nur sehr kleine sind.

Nach Andrews (1886) findet bei Mischung von Stickstoff und Kohlensäure unter constantem Druck eine Verminderung des Volumens statt, insbesondere bei hohen Drucken, so dass das Dalton'sche Gesetz auch hier eine Ausnahme hätte, die aber vielleicht durch beginnende Condensation erklärt werden könnte.

Bei Besprechung der Diffusion von Flüssigkeiten wurde darauf hingewiesen, dass Diffusion nothwendig einen inneren Bewegungszustand der beiden Medien voraussetzt. Gleiches gilt selbstverständlich auch bei Gasen. Man hat deshalb auch bei solchen der Brown'schen Molekularbewegung vielfach in diesem Sinne Beachtung geschenkt, und sie als Beweis der inneren Strömung betrachtet, wie dies in A. Naumann, Thermochemie, 1882, pag. 30 näher ausgeführt ist.

Bodazewski (1881 und 1882) beobachtete tanzende Bewegung feiner Stäubchen bei Salmiakrauch, Phosphorsäurenebel, Tabak- und Papierrauch, Dämpfen von Salz- und Salpetersäure. Die Vibrationen erreichten eine Amplitude gleich 30 bis 40 Durchmesser der Partikelchen. Ich selbst habe ebenfalls einige Beobachtungen hierüber ausgeführt und zwar bei eben entstehenden Niederschlägen von Salmiak, salzsaurem Dimethylamin und Triäthylamin. Die dabei angewandte Methode war sehr einfach und gestattete die Beobachtung bei nahezu ruhendem Gase. Auf die Mitte eines großen Objektträgers wurde ein kleines Tröpfchen Salzsäure gebracht. Nun bedeckte man das Ganze mit einem nicht zu kleinen flachen Uhrglas, die concave Seite nach unten und ließ um den Rand dieses Uhrglases die ammoniakartige Verbindung herumfließen. Gewöhnliches Ammoniak lieferte kleine, fast kugelige Salmiakkryställchen, welche zitternd über der Oberfläche der Salzsäure schwebten, langsam der herrschenden Gasströmung folgten und sich schließlich irgendwo auf der Platte nieder-

ließen oder in dem Tropfen versanken und sich darin auflösten. Dimethylamin lieferte kleine Tröpfchen, welche sich ebenfalls lebhaft bewegten; besonders zweckmäßig aber war Triäthylamin, welches, gleichfalls Tröpfchen erzeugend, den Vorgang wesentlich längere Zeit hindurch verfolgen ließ, als die beiden anderen. (O. L. 1885.)

Es mag dahingestellt bleiben, ob und in wie weit die Bewegungen gewissermaßen ein Abbild des inneren Bewegungszustandes der Gase geben, wie ihn die neuere Gastheorie annimmt. Von anderer Seite wird dieser Auffassung energisch widersprochen, namentlich von v. Nägeli (1879).

c) Diffusion durch poröse Körper.

Durch eine zufällige Beobachtung von Döbereiner bei einer gesprungenen mit Wasserstoff gefüllten Glasglocke wurde man zuerst auf diese Erscheinung aufmerksam, welche später namentlich von Graham näher untersucht wurde. Ein sehr hübscher Vorlesungsversuch wurde von Wöhler angegeben und von Deville und Jamin (1856) vervollkommnet. Letzterer verschließt eine Thonzelle, wie sie für galvanische Batterien gebraucht wird, mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel, durch welchen ein kurzes Knierohr zum Einleiten von Wasserstoff und ein 3 Metes langes, vertikal abwärts gehendes Rohr eingesetzt sind. Das letztere taucht in gefärbtes Wasser. Wird die Zelle zunächst mit Wasserstoff gefüllt und der Gaszufluss abgesperrt, so sieht man das gefärbte Wasser bis etwa $2^1/_2$ m in dem vertikalen Rohr hinaufsteigen, da der Wasserstoff rascher durch die Poren der Zelle entweicht, als die Luft nachdringen kann, so dass Unterdruck entstehen muss.

Louyet (1849) machte darauf aufmerksam, dass ein Wasserstoffstrahl mit Leichtigkeit ein Blatt ungeleimtes Papier durchdringt, ja dass er selbst durch Blattgold und Blattsilber hindurchdringt, ohne sich beträchtlich auszubreiten, so dass man hinter diesen Schirmen einen Platinschwamm durch Adsorption des Wasserstoffs wie beim Döbereiner'schen Feuerzeug zum Glühen bringen kann. Selbst hinter dünner Zinnfolie wurde noch eine Erwärmung von Platinschwamm beobachtet, dagegen bildete selbst die dünnste Glashaut ein undurchdringliches Hindernis. Letzteres wurde auch von Hagen (1849) und Bartoli (1884) bestätigt.

Dufour (1872) fand, dass stets eine Temperaturerhöhung an der Seite der porösen Wand stattfindet, durch welche das Gas eintritt, und eine Temperaturerniedrigung auf der entgegengesetzten Seite. Befindet sich auf der einen Seite trockene Luft, auf der andern feuchte, so geht immer die Diffusion von der trockenen zur feuchten Luft. Befindet sich auf der einen Seite heiße und auf der andern kalte Luft, so geht, wie Feddersen (1873) nachgewiesen hat, der Diffusionsstrom von der kalten

zur warmen Seite, wie es C. Neumann (1872) aus theoretischen Gründen gefolgert hat. Der Versuch wurde so angestellt, dass eine Glasröhre durch einen Pfropf aus porösem Material in zwei Abtheilungen getheilt und die eine Seite des Pfropfens erwärmt wurde. An angesetzten engeren Röhren mit Flüssigkeitsindex konnte das langsame Durchströmen der Luft deutlich verfolgt werden.

Schildlowsky (1886) benutzt die Diffusion trockener in feuchte Luft durch eine poröse Thonplatte zur Herstellung eines Hygrometers. Wird ein mit feuchter Luft gefülltes Gefäß mit poröser Luft in trockene Luft gebracht, so steigt der Druck im Innern des Gefäßes. Wird dieses umgekehrt durch Schwefelsäure innen trocken gehalten und nun in feuchte Luft gebracht, so sinkt der Druck.

Eine Erklärung der ungleichen Diffusion durch Poren ist nur an der Hand der kinetischen Gastheorie möglich, worauf hier nicht näher eingegangen wird.

Wäre die Brown'sche Molekularbewegung wirklich eine direkte Folge des inneren Bewegungszustandes in Gasen, dann könnte man vermuthen, dass sie im Innern der Poren und an der Oberfläche fester Körper modificirt erscheine. Man hat in der That eigenartige staubfreie Räume in der Nähe fester Körper beobachtet, deren Zustandekommen bis jetzt noch nicht aufgeklärt wurde.

Bei Experimenten über den in der Luft schwebenden Staub, welcher leicht im dunkeln Zimmer durch Einleiten von Sonnenlicht oder elektrischem Licht sichtbar gemacht werden kann, machte zuerst Tyndall (1870) die Beobachtung, dass über warmen Körpern Ströme von Luft aufsteigen, welche dunkel bleiben, also durch das Licht nicht erleuchtet werden und somit von Staub frei sein müssen.

Als heißen Körper benutzte Tyndall einen galvanisch erhitzten Platindraht, dessen Temperatur sich durch Regulirung der Stromstärke bequem innerhalb weiter Grenzen abändern ließ. Derselbe wurde in den Brennpunkt der durch eine große Linse concentrirten Strahlen einer elektrischen Lampe gebracht und man sah nun, schon bevor Glühhitze eintrat, eine dunkle Luftschicht darüber aufsteigen, welche von der Seite gesehen als dunkler Streifen erschien, dessen Intensität größer war, als die der dunkelsten Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspektrum und mit steigender Temperatur noch immer mehr zunahm.

Die Erklärung, welche Tyndall giebt, ist wörtlich folgende:

»Man denke sich den Draht umgeben von der stauberfüllten Luft. Ich stelle mir nun vor, dass derselbe die Luft erhitzt und sie leichter macht, ohne in gleichem Maße die schwebende Materie leichter zu machen. Es ergiebt sich daraus das Streben, einen Strom reiner Luft durch die stauberfüllte Luft zu treiben. Man denke sich die Bewegung rings um

den Draht. Wenn wir einen Querschnitt betrachten, so sehen wir die Luft an der Unterseite des Drahtes nach rechts und nach links ausweichen, in zwei Strömen beiderseits aufsteigen und sich wieder einwärts wenden, um den verhältnismäßig leeren Raum, der oberhalb des Drahtes entstanden ist, auszufüllen. Da nun alle neuzugeführte, mit Staub erfüllte Luft mit dem heißen Draht in Berührung kommt, so wird, wie eben gezeigt, zuerst die reine Luft zwischen den trägen Staubtheilchen hindurch getrieben. Letztere werden nachgerissen, vor den Staubtheilchen ist aber ein Streifen gereinigter Luft. Die beiden reinen Luftstreifen der Seitenströme vereinigen sich nun oberhalb des Drahtes und indem sie die ihnen ehemals angehörigen Staubtheilchen sich zur Rechten und Linken halten, bilden sie durch ihre Vereinigung den schwarzen Streifen, der bei dem Versuche beobachtet wurde. Dieser Prozess geht beständig fort. Immer, sowie die stauberfüllte Luft den Draht berührt, wird die Vertheilung bewirkt und auf solche Weise ein beständiger dunkler Streifen erzeugt. Könnten die Luft und die Theilchen unterhalb des Drahtes durch die Masse desselben hindurch gehen, so würden wir einen vertikalen Strom von Staubtheilchen, aber keinen dunkeln Streifen erhalten. Denn wenn auch die Staubtheilchen beim Aufsteigen zurückbleiben sollten, so würden sie doch im erwärmten Zustand dem aufsteigenden Strome folgen und so die Dunkelheit vernichten.«

Spätere Forscher, welche sich mit dieser Erscheinung beschäftigten, haben indess die Theorie Tyndall's nicht bestätigen können.

Lord Rayleigh (1881) wiederholte die Versuche derart, dass er die staubige Luft in ein Kästchen von der Größe einer Cigarrenkiste einschloss, um dadurch äußere Luftströmungen abzuhalten. Drei vertikale Seiten des Kästchens bestanden aus Glas, die vierte, welche den Hintergrund bei der Beobachtung bildete, war geschwärzt. Zur Erzeugung des Rauches, der als staubige Luft diente, wurde vorzugsweise glimmendes Fließpapier benutzt. Die Beobachtungen Tyndall's konnten so sehr leicht wiederholt werden, und als weiteres wichtiges Resultat ergab sich, dass die Temperaturdifferenzen, welche genügen, die Erscheinung hervorzurufen, außerordentlich geringe sind. Es genügte z. B. ein Glasstab, der nur so warm war, dass man ihn ohne Schaden mit den Fingern berühren konnte, ja die dunkeln Streifen wurden sogar durch kalte Körper z. B. einen in einer Kältemischung unter dem Gefrierpunkt abgekühlten Glasstab hervorgerufen, nur entsprachen sie diesmal nicht einem aufsteigenden, sondern einem herabsinkenden Luftstrom und die Ränder der Streifen erschienen heller, als bei Anwendung eines warmen Stabes.

Durch diesen Versuch ist jedenfalls ein von Frankland (1877) gemachter Erklärungsversuch, welcher die Erscheinung durch eine Verkleinerung der Staubkörnchen in Folge der Verdampfung des absorbirten

Wasserdampfes hinfällig gemacht, wenn allerdings auch das Hellerwerden der Ränder bei kalten Strömen darauf hinweist, dass condensirte Flüssigkeit nicht ganz ohne Einfluss ist. Hierfür spricht auch ein späterer Versuch von Lodge, dass nämlich ein Strom von Tabakrauch, welcher durch eine an einer Stelle erhitzte Glasröhre geleitet wird, an dieser Stelle zu verschwinden und hinter derselben von Neuem zu entstehen scheint. Rayleigh selbst glaubt die Erscheinung dadurch erklären zu können, dass die Staubtheilchen den Strömungslinien der Luft längs der Oberfläche des warmen Körpers ihrer Trägkeit wegen nicht folgen können, sondern vielmehr durch die Centrifugalkraft getrieben, die nur für die flüssigen Körper gültigen hydrodynamischen Stromlinien verlassen.

Lodge und Clark vermutheten elektrische Wirkungen, konnten aber solche nicht nachweisen. Allerdings vermochten elektromotorische Kräfte von 50 bis 100 Leclanché-Elementen die Erscheinung insofern zu modificiren, als dadurch die dunkle Schicht verbreitert und verwaschen wurde, wenn der Stab positive Ladung erhielt, schmaler und schärfer begrenzt durch negative Ladung. Muthmaßlich ist aber diese Einwirkung lediglich auf eine ursprüngliche elektrische Ladung der Rauchtheilchen zurückzuführen. Verdünnung der Luft, die indess nicht weit getrieben werden konnte, machte die Streifen ebenfalls breiter und verwaschener. Wurde ein kalter Stab einige Zeit beleuchtet, so ging schon nach Verlauf weniger Sekunden die ursprünglich abwärts gerichtete Strömung in eine aufsteigende über in Folge der erwärmenden Wirkung des Lichtes auf den Stab. Nach Ansicht dieser Forscher existirt der dunkle Raum auch bei mangelnder Temperaturdifferenz und bildet dann eine allerdings nur sehr dünne, überall gleichmäßige Hülle um den Körper; steigt die Temperatur, so wird diese Hülle nach oben mitgeführt (Fig. 378), sinkt die Temperatur, so fließt sie nach unten ab, in beiden Fällen sich continuirlich ergänzend. Die Natur des Körpers selbst, sowie des in der Luft enthaltenen Staubes ist dabei durchaus gleichgültig, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt wurde. Die Dicke der dunkeln Hülle beträgt durchschnittlich $^1/_4$ mm, kann aber bis zu 3 mm wachsen. Bei Holzkohle ist sie, wenn die Temperaturdifferenz nur durch die Erwärmung in Folge des elektrischen Lichtes erzeugt wird, etwa 0,5 mm.



Fig. 378.

Feuchte oder mit flüchtigen Flüssigkeiten getränkte Körper geben, wie zu erwarten, weit größere dunkle Räume. Lodge vermuthet, dass die Erscheinung in ähnlicher Weise zu erklären sei, wie die Radiometererscheinungen.

Aitken, welcher im Jahre 1884 das Phänomen von Neuem untersuchte, zeigt, dass es bei kalten Körpern sehr bald ein Maximum erreicht, indem mit zunehmender Temperaturerniedrigung die Geschwindigkeit des absteigenden Luftstromes immer größer und die Dicke des schwarzen Streifens geringer wird. Er zeigt ferner, dass die Staubtheilchen von erhitzten Flächen abgestoßen werden, was der Theorie von Lodge entsprechen würde, doch hält er die Erscheinung für eine complicirte und glaubt, dass auch die Gravitation wenigstens bei Bildung der abwärts gerichteten Streifen mit in Betracht gezogen werden müsse, indem sie die Theilchen zur Ablagerung auf dem kalten Körper zwingt. Außerdem aber zeigte er, dass kalte Körper die Eigenschaft haben, den Staub anzuziehen, und es gelang ihm sogar hierdurch, indem er über die aufsteigenden Streifen eine kalte Glasplatte hielt, dieselben darauf zu fixiren, indem sich die Glasplatte allmählich mit Staub bedeckte, auf Stelle des staubfreien Streifens dagegen davon frei blieb.

Wurden zu beiden Seiten eines heißen Platindrahts, etwa 1 mm von diesem entfernt, kalte Glasplatten aufgestellt und Magnesiumrauch hindurchgeleitet, so wurden die Magnesiumtheilchen, sowie sie in die Nähe des erhitzten Drahtes kamen, lebhaft abgestoßen und gegen die Glasplatten geschleudert, wo sie haften blieben, so dass der Luftstrom über dem Draht von Rauchtheilchen fast völlig frei war.

2. Chemische Verbindung.

a) Verbrennung und Dissociation von Gasen.

Bei der Betrachtung der Diffusion wurde vorausgesetzt, dass keine chemische Verbindung der sich mischenden Gase eintrete. Ganz ähnlich wie bei den früher besprochenen Flüssigkeitsmischungen erscheint indess auch hier der Fall möglich, dass die Mischung entweder sofort oder allmählich von einer chemischen Umsetzung der Gasmasse gefolgt sei, welche zur Bildung eines (oder mehrerer) neuen Körpers führt, der selbst wieder ein Gas oder eine Flüssigkeit oder ein fester Körper sein kann. Wir beschäftigen uns zunächst mit dem ersten dieser drei Fälle.

Dass eine chemische Umsetzung eintritt, wird sich theils durch Aender[illegible] physikalischen und chemischen Eigenschaften, theils durch Ae[illegible] Druckes, Volumens oder der Temperatur kundgeben, wie

sie durch geänderte Dichte und Wärmetönung verursacht werden. Während nun die chemische Umsetzung von Flüssigkeiten nur in relativ geringem Maße von der Temperatur abhängig ist, wächst die Umsetzungsgeschwindigkeit bei Gasen außerordentlich stark mit steigender Erwärmung, und zwar ist schon die durch den chemischen Prozess selbst frei werdende Wärme ausreichend, zu bewirken, dass die meisten Reaktionen mit zunehmender Beschleunigung unter Bildung einer stark erhitzten Contaktzone (Flamme) oder, falls die Gase bereits zuvor gemischt waren, unter Explosion verlaufen.

Erhitzt man also ein Gemisch reaktionsfähiger Gase, so ist es im Allgemeinen nicht möglich, einen stationären chemischen Prozess durch successive Temperaturerhöhung einzuleiten, sondern sobald überhaupt die Reaktion begonnen hat, setzt sie sich mit gesteigerter Heftigkeit von selbst fort und die Temperaturregulirung wird unmöglich.

Nach Böttger (1879) entzündet sich z. B. ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoffdampf schon beim Eingießen von flüssigem Zinn bei 228°. Da möglicherweise das Zinn hierbei selbst, wenigstens im ersten Momente, an der Reaktion theilnimmt, müsste allerdings ein reiner Versuch in der Weise ausgeführt werden, dass man die beiden Gase isolirt erhitzte und dann einander entgegen ausströmen ließe.

Bei Anstellung derartiger Versuche beobachtet man nun stets das Entstehen einer mehr oder minder langgestreckten Flamme, woraus zu schließen ist, dass die Steigerung der Heftigkeit des chemischen Prozesses eine gewisse Grenze erreicht. Ist diese Temperatur eingetreten, so tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der erst wieder gestört wird, wenn durch Strahlung und Leitung die Wärme in die Umgebung entweicht. In der That hat man in zahlreichen Fällen beobachten können, dass die Reaktion bei Steigerung der Temperatur über die sogenannte Dissociationstemperatur rückgängig wird.

Es ist dies nicht so zu verstehen, dass ähnlich wie bei Umwandlung enantiotroper Modifikationen bei einer bestimmten Temperatur eine Umkehr des Prozesses stattfindet, sondern es treten, wie bei den Gleichgewichtszuständen bei Flüssigkeitsgemischen erörtert, zwischen zwei Temperaturgrenzen Gleichgewichtszustände zwischen der Verbindung und ihren Zersetzungsprodukten ein, derart, dass bei der unteren Grenze die erste, bei der oberen die letzteren allein vorhanden sind und bei einer gewissen mittleren Temperatur, welche man als eigentliche Dissociationstemperatur betrachtet, beide in gleichen Mengen. In wie weit sich die Reaktionsgeschwindigkeit, ihre Aenderung mit der Temperatur und den wirkenden Massen, sowie der jeweils eintretende Gleichgewichtszustand aus den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie und aus Molekulartheorien ergiebt, kann hier nicht näher erörtert werden. Es wird dies-

bezüglich auf Ostwald's Verwandtschaftslehre, pag. 733 u. ff. verwiesen.

Zur Beurtheilung eintretender Dissociation können theils dieselben Mittel dienen, welche überhaupt den Eintritt einer chemischen Umsetzung erkennen lassen, theils kann man auch von der Eigenthümlichkeit der Dissociation bei Gasen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur nicht immerfort wächst, sondern allmählich ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt*), Gebrauch machen und durch sehr rasche Abkühlung des erhitzten Gases den Produkten der Dissociation die Möglichkeit entziehen, sich wieder zur ursprünglichen Verbindung zu vereinigen.

Nachstehend folgen einige Beispiele von Dissociation**).

1) Wasserdampf. — Als Grove (1847) gelegentlich geschmolzenes Platin in kaltes Wasser tropfen ließ, machte er die interessante Beobachtung, dass die dabei entstehenden Dampfblasen sich bei der Abkühlung nicht wieder völlig condensirten, sondern ein permanentes Gas, bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff in dem Mischungsverhältnis, wie sie das Wasser zusammensetzen, übrig blieb.

Durch dieses einfache Experiment wurde H. St.-Claire Deville***) (1857) zu weiteren Nachforschungen veranlasst und schließlich zur Entdeckung der Dissociation geleitet.

Deville (1867) selbst schreibt hierüber: »La simple expérience de Grove: elle est, en effet, le point de départ de mes travaux et elle est si consolante, que j'aurais pu m'en contenter. Mais j'ai multiplié a tel point les expériences de dissociation, que le doute ne peut plus exister pour personne.«

Obschon nun aber Deville große Mengen von geschmolzenem Platin in Wasser eingoss, so war die Ausbeute an Knallgas immer nur eine geringe. Reichlicher erfolgte die Zersetzung, als Wasserdampf mit großer Geschwindigkeit durch ein mit Kalkstücken gefülltes und auf intensiver Weißgluth gehaltenes Rohr geleitet wurde. Am vollkommensten aber gelang der Nachweis, als eines der beiden Zersetzungsprodukte während des Dissociationszustandes entfernt wurde, so dass Rück-

---

*) Vielleicht steht diese Erscheinung in Beziehung zu der bereits bei Umwandlung enantiotroper Modifikationen hervorgehobenen analogen Erscheinung, sowie der Uebersättigung von Lösungen und der Bildung amorpher Körper. Aufklärung dürfte die Anwendung des Entropieprinzips bringen.

**) Im Jahre 1875 führte ich auf Veranlassung von Prof. Kundt (damals in Straßburg) eine Arbeit über Dissociation für das Oberlehrerexamen aus. Nachstehendes ist theilweise dieser (nicht veröffentlichten) Arbeit entnommen.

***) Sur la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur, Compt. rend. **45**, 1857.

bildung des Wassers bei der Abkühlung des Gases unmöglich wurde. So ließ sich z. B. der Sauerstoff durch geschmolzenes Silber entfernen, welches denselben in der Hitze begierig absorbirt. Da man indess hierbei auch eine chemische Wirkung auf den Wasserdampf vermuthen konnte, so wiederholte Deville den Versuch mit Bleiglätte, einer leicht reducirbaren Substanz, und zwar ganz mit dem erwarteten Erfolge. An den heißeren Stellen nahm die Bleiglätte Sauerstoff auf, an den kälteren wurde sie durch den noch übrigen Wasserstoff reducirt.

Der umgekehrte Fall, die Entfernung des Wasserstoffs, konnte durch Diffusion erzielt werden, indem man den Wasserdampf durch eine poröse Thonröhre hindurchleitete, welche von einem weiteren auf hohe Temperatur gebrachten glasirten Porzellanrohr umgeben war, durch welches Kohlensäure hindurchgeleitet wurde. Der Wasserstoff diffundirte in die Kohlensäure und umgekehrt diffundirte ein Theil der letzteren in das poröse Rohr, so dass aus diesem statt Wasserdampf fast reine Kohlensäure austrat.

2) Untersalpetersäure. — Dieses Gas zeigt die Eigenschaft, mit steigender Temperatur sich immer dunkler zu färben, während gleichzeitig die Dichte rasch abnimmt. Bereits Wurtz erklärte diese Erscheinung durch Zersetzung und Salet (1868) brachte hierfür einen experimentellen Beweis, indem er aus den beobachteten Dichten, sowie den theoretischen von $N_2O_4 = 46$ und des Zersetzungsprodukts $NO_2 = 23$ den Dissociationsgrad bei verschiedenen Temperaturen, ferner unter der Annahme, dass N_2O_4 farblos und nur NO_2 gefärbt sei, die Dicken von verschieden warmem Gase, welche gleiche Intensität der Färbung zeigen, berechnete und alsdann letztere experimentell bestimmte. Hierzu dienten zwei an den Enden mit planparallelen Glasplatten verschlossene Röhren, die mit dem Gase gefüllt wurden und von welchen die eine auf constanter Temperatur gehaltene auch constante Länge hatte, während die andere, heizbare, sich ausdehnen und zusammenschieben ließ, bis bei der Durchsicht gleiche Farbe wie in der ersteren wahrgenommen wurde. Mit Hülfe zweier nebeneinander gestellter rechtwinkliger Prismen wurden dabei die beiden gefärbten zu vergleichenden Farben dicht nebeneinander gebracht. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung war befriedigend. Die Dichteänderungen wurden mehrfach geprüft, so von Playfair und Wanklyn (1862), R. Müller (1862) und Deville und Troost (1867), Naumann (1878), Guldberg und Waage (1879) und insbesondere in neuester Zeit E. und L. Natanson (1885 und 1886). Die Dissociation erstreckt sich hiernach hauptsächlich auf das Temperaturintervall 100° bis 150°.

Im Allgemeinen, doch nicht ganz genau, entspricht der Verlauf derselben der theoretischen Formel.

Bezüglich des Einflusses von Druck auf die Dissociation fand sich, dass derselbe um so kleiner wird, wenigstens bei Drucken unter einer Atmosphäre, je höher die Temperatur ist.

3) Phosphorpentachlorid. — Bereits Cahours (1847) hatte anormale Dampfdichte beobachtet, Wanklyn und Robinson constatirten ähnlich wie bei Schwefelsäure durch Diffusion eine Spaltung in Phosphortrichlorid und Chlor. Als nämlich nach 45 Minuten langer Diffusion in CO_2-Atmosphäre bei 300° der Rückstand untersucht wurde, hatte er die Eigenschaft erhalten, Sublimat zu reduciren, musste also Phosphortrichlorid enthalten, und ebenso ließ sich im oberen Ballon durch Jodkaliumkleister freies Chlor nachweisen.

Deville (1866) füllte von zwei gleichen an den Enden durch planparallele Glasplatten verschlossenen Röhren die eine mit gleichen Theilen Luft und Chlor, die andere mit Phosphorpentachlorid und erhitzte sie neben einander in demselben Oelbad. Allmählich sah man die Farbe des Gases in der letzteren Röhre immer intensiver werden und sich der des anderen Gases nähern, je höher die Temperatur des Bades anstieg.

4) Quecksilberjodid. — Nach Deville (1866) lässt sich die Dissociation bei diesem Stoffe sehr schön demonstriren, wenn man ihn in einem kleinen Glasballon vollständig zum Verdampfen bringt und dann die Temperatur noch höher steigert. An den Wänden, wo die Dissociationstemperatur zuerst erreicht wird, sieht man Ströme von violettem Dampf aufsteigen, welche farblos werdend in der Mitte wieder herabsinken, indem dort, wo die Temperatur niedriger ist, der freigewordene Joddampf mit dem Quecksilberdampf sich wieder vereinigt.

Troost (1884) findet, dass der Dampf von Quecksilberjodid bei 750 mm Druck und 665° circa 0,2 Theile dissociirtes Salz enthält.

5) Bromwasserstoffsaures Amylen. — Wurtz (1865 und 1866) schloss auf die Dissociation dieses Gases aus den beobachteten Anomalien der Dampfdichte und aus der Wärmetönung beim Zusammentreten der Dämpfe von Bromwasserstoff und Amylen. Erfolgte nämlich die Verbindung bei 120°—130°, so betrug die eintretende Temperaturerhöhung 4°—5°, erfolgte sie hingegen bei 215°—225°, so war die Temperaturerhöhung nur noch 0°—1,5°, d. h. es erfolgte nur noch in geringem Maße Vereinigung der beiden Gase.

6) Schwefelsäure. — Der Schwefelsäuredampf zersetzt sich nach Wanklyn und Robinson (1863) in Anhydrid und Wasser, wie sich durch Diffusion nachweisen lässt. Die Schwefelsäure (z. B. 99 H_2SO_4 + 1 H_2O) wurde in einen Glasballon gebracht, über dessen Hals der nicht luftdicht anschließende Hals eines zweiten etwas weiteren Ballons geschoben wurde und nun der Apparat in einem Luftbad erwärmt. Da der Wasserdampf leichter diffundirte als der Schwefelsäuredampf, so fand sich nach

nicht ganz einstündiger Diffusion bei 435° im unteren eine Säure, bestehend aus 75 $H_2SO_4 + 25\ SO_3$ vor. Die Zersetzung giebt sich außerdem durch die relativ hohe Verdampfungswärme der Schwefelsäure kund.

7) Aethylen. — D. P. Day (1886) beobachtete, dass Aethylen durch Erhitzen leicht zersetzt werden kann bei Temperaturen über 350°. Bei 400° zerfällt es in Grubengas, Aethan und flüssige Produkte.

8) Salpetersäure. — Nach Wislicenus (1875) zerfallen Salpetersäuredämpfe bei höherer Temperatur in NO_2, N_2O, O und N. Schon bei der Schmelztemperatur des Zinns werden 2,5 % der Säure zersetzt, bei Dunkelrothgluth 54 %. Nach Carius (1871) ist die Zersetzung bei 256° beendet.

9) Schwefel und Selen. — Selbst die Dämpfe von chemischen Elementen können Dissociation erleiden, was beweist, dass wir auf Grund des chemischen Verhaltens durchaus nicht berechtigt sind, einen Schluss auf chemische Unzerlegbarkeit der betreffenden Verbindung zu ziehen.

So beobachtete Troost (1882), dass Dampf von Schwefel bei der Siedetemperatur des Selens (665°) schon fast ganz zersetzt ist, denn er besitzt die Dichte 2,94 statt 6,6.

10) Jod, Brom und Chlor. — Die Dissociation des Joddampfes wurde von V. Meyer (1880) entdeckt.

Nach Fr. Meier und Crafts (1880 und 1881) beginnt die Dissociation bei etwa 600° und endet bei 1470°, der Temperaturumfang derselben ist also sehr groß.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich nach V. Meyer und Züblin (1880) bei Brom und nach V. Meyer (1879) und Crafts (1880) bei Chlor.

11) Ozon. — Dasselbe wird bereits bei mäßiger Erhitzung vollständig zerstört, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt. Wird aber nach Troost und Hautefeuille Sauerstoff durch ein auf 1400° erhitztes Rohr geleitet und rasch abgekühlt, so enthält dasselbe Ozon, so dass man annehmen muss, dass sich dieses bei höheren Temperaturen wieder bilden kann.

12) Kohlensäure. — Deville (1863) leitete Kohlensäure durch ein mit Porzellanstücken gefülltes, mit lehmbestrichener Eisenhülle versehenes Porzellanrohr, welches auf einer Temperatur von etwa 1300° gehalten wurde. Das austretende Gas passirte Röhren mit Kalilauge, welche alle noch übrige Kohlensäure zurückhielt, während die Zersetzungsprodukte in ein Messgefäß gelangten. Die Analyse derselben ergab 30 O, 62,3 CO und 7,7 N. Der Stickstoff ist als Verunreinigung durch atmosphärische Luft zu betrachten.

13) Salzsäure. — Die Zersetzung derselben in einer intensiv glühenden Porzellanröhre ist nach den Beobachtungen von Deville nur geringfügig, doch deutlich nachweisbar, indem eine gekühlte amalgamirte

Silberröhre Chlor aufnimmt, was bei gewöhnlicher Temperatur nicht geschieht.

14) Kali und Natron. — Deville zeigte, dass die Dämpfe dieser Alkalien bei sehr hoher Temperatur sich indifferent gegen metallisches Eisen verhalten, also vermuthlich dissociirt sind, während bei minder hoher Temperatur unter Bildung von Eisenoxyd Wasserstoff entsteht, der das noch übrige Kalium respective Natrium mit sich fortführt, so dass es gesammelt werden kann. Für das Natron war die zur Dissociation erforderliche Temperatur höher als für Kali. Der Versuch wurde in der Art ausgeführt, dass eine oben und unten tubulirte schmiedeeiserne Flasche, welche mit reinen Eisenspähnen gefüllt war, in einem Ofen derart erhitzt wurde, dass die Seitenwände intensiv weißglühend, der Boden nur rothglühend wurde. Durch den oberen Tubulus wurde nun das Alkali in fester Form eingeführt, derselbe geschlossen und das unten entweichende Gas (H und K) aufgesammelt. Als nach dem Versuch die Flasche zersägt wurde, zeigte sich, dass das Eisen an den weißglühend gewesenen Stellen völlig blank geblieben war, im unteren Theil fand sich ein Gemenge von Eisenoxyd und Kali. Gay-Lussac und Thenard hatten Kalidämpfe durch einen mit Eisenspähnen gefüllten Flintenlauf hindurch geleitet. Das Resultat war dasselbe.

15) Chlormagnesium. — Beim Durchleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Chlormagnesium durch ein glühendes glasirtes Porzellanrohr wurde Salzsäure erhalten, während das Magnesium sich mit der Glasur des Porzellans verband (Deville).

16) Ammoniak. — Durch Beimischung eines fremden indifferenten Gases wird im Allgemeinen die Dissociation gestört.

Than leitete durch drei neben einander befindliche, zur lebhaften Rothgluth erhitzte Porzellanröhren beziehungsweise reines Ammoniak, Ammoniak mit Wasserdampf und Ammoniak mit Quecksilberdampf. Es fand sich, dass unter solchen Umständen von 1000 Theilen zersetzt wurden im ersten Falle 14,08, im zweiten 0,35, im dritten 0,68 Theile. Die fremden Beimischungen wirken also, obschon vollkommen indifferent, der Zersetzung entgegen und verhindern dieselbe fast vollständig.

Lockyer (1873) vermuthet aus der eigenthümlichen Lichtemission stark erhitzter Gase, dass sämmtliche Elemente in höheren Temperaturen noch weitere Zerlegung erfahren, und schon vielfach wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht nur eine einzige Urmaterie existire, als deren Modifikationen oder Selbstverbindungen die Elemente aufzufassen sind. Hierfür spräche z. B. die Thatsache, dass alle Körper gleich schnell fallen, dagegen steht damit in Widerspruch, dass die Verbindungsgewichte der Elemente sich nicht gegenseitig auf einander reduciren lassen. Berthelot macht auch darauf aufmerksam, dass die Beziehungen zwischen

der spezifischen Wärme, der Dichte in Gasform und dem Verbindungsgewichte, welche von der Temperatur unabhängig sind, es sehr unwahrscheinlich machen, dass in höchsten Temperaturen, wie Lockyer annimmt, ein allgemeiner Zerfall der Elemente eintrete.

b) Flammen und Explosionen.

Bei Versuchen von Deville (1865) wurde ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff in dem zur Bildung von Kohlensäure nöthigen Verhältnis unter 10—18 mm Wasserdruck zu einem einfachen Brenner mit runder 5 qmm weiter Oeffnung geleitet und angezündet, wodurch eine Flamme von 67—70 mm, zuweilen bis 100 mm Höhe entstand (mit 67 ccm Gasverbrauch in der Sekunde) und nun aus verschiedenen Theilen dieser Flamme mittelst eines von kaltem Wasser durchflossenen Silberrohres (1 cm Durchmesser) mit seitlicher feiner (nur 0,2 mm weiter) Oeffnung nach dem Princip der Wasserluftpumpe) Gas abgesaugt. Dasselbe kühlte sich beim Eintritt in das Wasser momentan ab und wurde von ihm in ein Messgefäß fortgeführt, wo die Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt wurde. Die Versuche ergaben:

Höhe über der Brennermündung		*CO*	*O*	*N*
67 mm	Silberschmelzhitze	0,2	21,3	78,5
54 -	Goldschmelzhitze	0,2	28,1	65,7
44 -	Gelbgluth von Platin	10,0	20,0	70,0
35 -	Weissgluth von Platin	17,3	24,8	57,9
28 -	Starke Gluth von Platin	19,4	26,5	54,1
18 -	Intensive Weissgluth von Platin	29,0	25,1	45,9
15 -	Beginnendes Schmelzen von Platin	40,0	32,9	27,1
12 -	Platinschmelzhitze	47,0	36,0	17,0
10 -	Funkensprühen des Platins	55,3	35,3	9,4
10 -	Noch höhere Temperatur	55,1	36,5	8,4
0		64,4	33,3	2,3

Die höchste Temperatur wurde 10 mm über der Brennermündung an der Spitze des hellblauen Kegels der Flamme gefunden. Man sieht aus der Tabelle, dass daselbst noch viel unverbundener Sauerstoff vorhanden ist.

Dass sich bei dieser von Deville untersuchten Flamme ein dunkler innerer Kegel bildete, innerhalb dessen Kohlenoxyd und Sauerstoff, obschon in dem zur Verbrennung günstigsten Verhältnisse gemischt, sich nicht verbinden, rührt nach Bunsen (1867) daher, dass die Entzündung von der Außenseite der Flamme nur mit endlicher, zudem nicht sehr beträchtlicher Geschwindigkeit nach dem Innern vordringen kann. Der Winkel des Kegels bestimmt sich also nach dem Verhältnis dieser Geschwindigkeit zur Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases. Bei gewöhn-

lichen Flammen kommt noch hinzu, dass der Sauerstoff nicht schon mit dem brennbaren Gase gemischt ist, sondern ebenfalls ziemlich langsam vom Flammenrande nach dem Innern vordringt.

Bunsen versuchte dadurch, dass er den Gasstrom mehr und mehr verlangsamte, die Grenze zu erreichen, bei welcher der Kegel verschwand, d. h. im Begriffe war, sich in das Innere des Rohres hinein zuzuspitzen, wobei dann die Gasgeschwindigkeit gleich der Verbrennungsgeschwindigkeit wäre. Die so erhaltenen Geschwindigkeiten waren für Wasserstoffknallgas 34 m, für Kohlenoxydknallgas 1 m.

Durch die Dissociation erklärt sich auch die große Länge der Flammen, welche noch erheblich gesteigert wird, wenn letztere, wie bei manchen technisch verwertheten Oefen, von einem feuerfesten, die Wärme schlecht leitenden Thon- oder Kalkmantel umgeben werden.

Fände keine Dissociation statt, so müsste das Gas sofort auf der Mantelfläche des inneren Kegels vollständig verbrennen unter einer mehrere tausend Grad betragenden Temperatur, während thatsächlich die Verbrennung nur allmählich innerhalb des Flammenraumes stattfindet, so dass die Temperatur constant nahe gleich der Zersetzungstemperatur ist, indem die Wärmeverluste nach Außen durch dementsprechend fortschreitende Verbrennung immerfort ersetzt werden.

In der Flamme, welche ein Gemisch von Wasserstoff und Stickoxydul beim Brennen in der Luft bildet, zeigt sich nach L. T. Wright (1881) auf ein Drittel der Länge, von der Spitze an gerechnet, eine helle Stelle.

Dass schon bei der gewöhnlichen Flamme eines Bunsenbrenners die Abkühlungsgeschwindigkeit groß genug ist, um die Verbrennungsprodukte zu hindern, sofort ihren endlichen Gleichgewichtszustand anzunehmen, scheint eine Beobachtung von Giese (1882) zu beweisen, dass nämlich Verbrennungsgase noch einige Zeit nach der chemischen Vereinigung elektrisirte Körper zu entladen vermögen und diese Fähigkeit erst allmählich verlieren. Wurster (1886) fand, dass Tetramethylparaphenylendiaminpapier in der Nähe einer Flamme sich bläut.

Cailletet untersuchte die Flammengase in Oefen, wie sie zu metallurgischen Prozessen dienen, hinsichtlich ihres Dissociationsgrades. Sie wurden durch eine mit Kühlrohr umgebene Kupfercapillarröhre mittelst eines einfachen Aspirators aufgesaugt und analysirt. Das gleichfalls aus Kupfer verfertigte Kühlrohr wurde von einem lebhaften Strom kalten Wassers durchflossen, welches die Temperatur so niedrig hielt, dass selbst in einer Umgebung von so hoher Temperatur, dass das Auge durch die strahlende Gluth geblendet wurde und Porzellan mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden konnte, die Zinnlöthungen der Kühlröhre ganz unversehrt blieben und herabfallende Tropfen von

geschmolzenem Eisen nur bis zu geringer Tiefe in die Wandungen der Röhre einschmolzen. Beispielsweise wurden folgende Zahlen erhalten:

Platinschmelzhitze	15,75 O	1,30 CO	2,15 CO_2	80,80 N
Porzellanschmelzhitze	12,33	2,10	4,20	81,37
Antimonschmelzhitze	7,30	4,02	7,72	80,96
-	1,21	1,42	15,02	82,35.

Die letzte Zahlenreihe entspricht einem Versuche, bei welchem die Kupfercapillare nicht gekühlt wurde, so dass die aufgesaugten Gase in derselben sich theilweise wieder vereinigen konnten. Bei den beiden ersten Versuchen war das abgesaugte Gas rauchig, enthielt also freie Kohle.

Nach Mallard und Le Chatelier (1881) wäre die theoretische Verbrennungstemperatur von Wasserstoffknallgas im geschlossenen Raum = 3480°. Wirklich beobachtet wurde 3100°—3300°. Die Dissociation ist also hier nicht sehr merklich. Nach Berthelot und Vieille*) (1884) sind die Bildungswärmen von Wasserdampf und Kohlensäure bei 0° fast = 58700 resp. 68000 Cal. Bei 2000° resp. 3000° absorbirt die Dissociation bei Wasserdampf etwa 4400 resp. 6600 Cal. Bei Kohlensäure sind diese Werthe für 3000° resp. 4500°: 7500 Cal. resp. 18000 Cal. Bei 5000° ist also das Verhältnis der Bildungswärmen 26000 : 38000, weshalb nun der Kohlenstoff das Bestreben erhält, den Wasserdampf zu zersetzen.

Nach Fr. Siemens (1887) kann man durch passende Construktion der Oefen Temperaturen erhalten, die weit über die Deville'schen Dissociationstemperaturen hinausreichen.

Der Erste, welcher sich näher mit der Verbrennung gasförmiger Körper befasste, war Davy (Ann. phys. chim. 1816, I, 136; 1817, IV, 260, 337). Er fand, dass Grubengasknallgas beim Erhitzen mittelst eines glühenden Eisenstabes nicht zur Explosion kommt, selbst nicht bei Weißglühhitze, leichter sollten sich entzünden (der Reihe nach): Aethylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, letzterer schon bei 116°.

Abgesehen von einigen unsicheren Berechnungen von Bunsen erschien darüber lange Zeit keine weitere Arbeit, bis Mallard und Le Chatelier (Ann. des mines 8, IV, 276, 1883) die Versuche in umfassender Weise und mit ganz anderem Resultate von Neuem aufnahmen. Sie gelangten zu dem Ergebnis, dass die Davy'sche Untersuchungsmethode zu ganz unrichtigen Zahlen führt, insofern schon vor Eintritt der Entzündungstemperatur eine langsame Verbrennung des Gases an der Oberfläche des heißen Körpers stattfindet, welche eine Hülle unverbrennlichen Gases erzeugt, die die Uebertragung der Wärme auf die

*) Eine Beschreibung der Berthelot'schen calorimetrischen Bombe siehe Compt. rend. **91**, 188, 1880.

entfernteren Gasschichten hindert. Einigermaßen exakte Resultate ließen sich nur erzielen, wenn man das Gasgemisch plötzlich in ein zuvor evacuirtes und auf die betreffende Temperatur erhitztes Porzellangefäß, welches gleichzeitig als Gefäß eines Luftthermometers diente, einströmen ließ. So ergab sich die Entzündungstemperatur für Wasserstoffknallgas zu 555°, für Kohlenoxydknallgas zu 655°, für Grubengas zu 650°. Beimischung von Kohlensäure erhöhte diese Temperaturen, indess nur unbedeutend. Bei Grubengasknallgas zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dass die Explosion nicht momentan, sondern erst nach einiger Zeit eintrat, vermuthlich weil Wasserdampf zur Reaktion nöthig ist, der sich erst allmählich bildet.

Diesen Einfluss der Zeitdauer der Erwärmung zeigt schon ein sehr einfaches Experiment, nämlich die Entzündung eines vertikal aufsteigenden Stromes des betreffenden explosiblen Gases durch einen glühenden Tiegel. Stellt man denselben mit der Oeffnung nach unten auf, so dass das Gas sich darin fängt, so erfolgt die Zündung schon bei Rothgluth; dreht man ihn indess um, so dass das Gas gegen die Bodenfläche anstößt und längs den glühenden Seitenwänden aufsteigt, so tritt die Entzündung nicht oder erst bei sehr viel höherer Temperatur ein.

Nach van t'Hoff*) sind zur Fortpflanzung der Verbrennung drei Bedingungen nöthig:

1) Dass die chemische Verbindung Wärme erzeuge;

2) dass dieselbe bereits mehr oder minder langsam bei Temperaturen unter dem eigentlichen Entzündungspunkte stattfinde, und

3) dass die Geschwindigkeit dieser langsamen Verbrennung mit steigender Temperatur zu-, mit fallender abnehme.

Denkt man sich nämlich das Gas an einem Punkte erhitzt, indess nicht bis zur Entzündungstemperatur, so wird dort langsame Verbrennung stattfinden. Dieselbe erzeugt Wärme, anderntheils geht nach Außen durch Strahlung und Leitung Wärme verloren. Unterhalb der Entzündungstemperatur ist nun dieser Verlust größer als der Gewinn, die Temperatur wird sinken, damit auch die Verbrennungsgeschwindigkeit, damit die erzeugte Wärme etc., so dass die durch momentane Erhitzung der betrachteten Stelle eingeleitete langsame Verbrennung ganz von selbst wieder erlöschen wird.

Man erkennt hieraus leicht: fortschreitende Verbrennung ist nur möglich, wenn Wärmegewinn und -Verlust sich decken.

»La température d'inflammation est celle à laquelle la perte initiale de chaleur, dûe à la conductibilité etc., est égale à la chaleur que produit en même temps la transformation.«

*) Etudes de dynamique chimique. Amsterdam, Fr. Muller & Co., 1884, pag. 118 u. ff.

Auch in Bezug auf die Geschwindigkeit, mit welcher die Entzündung fortschreitet, hat Davy (l. c.) einige Versuche ausgeführt. Später fand Bunsen (1866) und ähnlich Fonseca*) für Wasserstoffknallgas 35 m pro Sekunde.

Schlösing und de Mondésir**) untersuchten speziell mit Rücksicht auf die Vorgänge in Gasmotoren die Verbrennungsgeschwindigkeit in Mischungen von Luft und Leuchtgas, ohne indess Näheres darüber zu veröffentlichen. Ihren Versuchen zufolge hängt die Fortpflanzung der Verbrennung in einem explosiblen Gasgemisch bei vertikalen Gassäulen unter anderem davon ab, ob sie oben am geschlossenen oder unten am offenen Ende eingeleitet wird. Der letztere Fall ist der Fortpflanzung günstiger.

Neyreneuf beobachtete Schwingungen in der explodirenden Gasmasse, wie theils an dem an verschiedenen Stellen verschieden dicht gebildeten Niederschlag des durch die Verbrennung gebildeten Wasserdampfes, sowie auch durch die ungleichmäßige Temperaturerhöhung der Röhre erkannt werden konnte. Letztere wurde in der Art zur Anschauung gebracht, dass das Rohr im Innern mit Paraffin überzogen wurde. Das Paraffin schmolz nur an einzelnen Stellen.

Eine exakte und umfassende Arbeit über die Verbrennungsgeschwindigkeit haben zuerst Mallard und Le Chatelier (1882) ausgeführt.

Sie bestimmten die Geschwindigkeit dadurch, dass sie seitlich an der Explosionsröhre Zweigröhrchen anbrachten, deren Enden durch elastische Membranen verschlossen waren. Auf den Membranen befestigte Stifte verzeichneten den Moment des Durchgangs der Explosionswelle auf einer mit bekannter Geschwindigkeit umlaufenden Trommel. Die gefundenen Werthe waren, je nach den Umständen, sehr verschieden, von Bruchtheilen eines Meter bis zu mehreren hundert Meter. Erfolgte die Zündung am geschlossenen Ende einer einseitig offenen Röhre, so war die Geschwindigkeit nahezu doppelt so groß, als bei Zündung am offenen Ende.

Verengerung der Röhre war der Ausbreitung der Explosion sehr hinderlich. In einem Gemenge von Sumpfgas mit Luft wurde sie bereits bei 3,2 mm Durchmesser unmöglich, bei Wasserstoff und Luft bei 0,9 mm Durchmesser. Temperaturerhöhung dagegen vergrößerte die Verbrennungsgeschwindigkeit.

Bei Wasserstoffknallgas wurden bei nachstehenden Procentgehalten an Wasserstoff

6	10	20	30	40	50	60	70	80
0,00	0,60	1,95	3,30	4,37	3,45	2,30	1,10	0,00

*) Jornal de sciencias matematicas, physicas et naturaes XXVII. Lissabon 1880.

**) H. St. Claire-Deville, Leçons sur la dissociation, pag. 46.

Meter Geschwindigkeit gefunden. Für Grubengas-Luftmischungen waren die entsprechenden Zahlen:

5,6	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	16,7
0,00	0,03	0,23	0,42	0,61	0,36	0,10	0,00.

Diese Zahlen gelten für den Beginn der Explosion, so lange dieselbe ruhig und gleichmäßig fortschreitet. Beim weiteren Verlaufe werden die Zahlen sehr schwankend, ja es ergab sich, dass schließlich überhaupt nur noch ruckweise Fortpflanzung stattfindet.

Dieses ungleichmäßige Fortschreiten der Verbrennung erklärt sich durch die Compression des noch unverbrannten Gasgemenges durch das in Folge der Verbrennung erhitzte und auch dadurch, dass das verbrannte Gas am Anfange der Röhre sich abkühlt, contrahirt und dem comprimirten Gemenge sich auszudehnen gestattet, wodurch die Flamme wenigstens zeitweise zurückgeschoben oder wenigstens die Geschwindigkeit der Fortbewegung vermindert wird.

Um einen klaren Ueberblick über die Aenderungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu erhalten, bedienten sich Mallard und Le Chatelier (1882) bei späteren Versuchen photographischer Aufnahmen auf eine in fortschreitender Bewegung befindliche empfindliche Platte. Diese Versuche ergaben, dass außer dem ruckweisen Voranschreiten sich noch eine zweite Anomalie geltend macht, nämlich das Auftreten sehr rascher, immer intensiver werdender Vibrationen.

Wurde z. B. ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd in einer Röhre von 3 m Länge und 0,03 m Durchmesser zur Explosion gebracht und gleichzeitig die Röhre auf eine mit gleichmäßiger Geschwindigkeit umlaufende, mit empfindlichem Papier überzogene Trommel photographirt, so erkannte man, dass die Flamme bis 0,75 gleichmäßig vorangeschritten war mit 1,1 m Geschwindigkeit, alsdann aber wellenförmig, bald vor, bald zurück mit immer größerer Amplitude, welche in einem Versuche 1,10 m erreichte. Die kleinsten und größten Geschwindigkeiten waren bei einem Versuche 1,10 und 5,40 m, bei einem andern 0,97 und 8,60 m. Bei einer Röhre von nur 0,01 m Durchmesser erlosch die Flamme nach Durchlaufen von 1,50 m und die Unregelmäßigkeiten zeigten sich verstärkt.

Zur Erklärung der Vibrationen, welche ganz ähnlich wie longitudinale Bewegungen in tönenden Röhren mit der Rohrlänge in Beziehung stehen, nehmen Mallard und Le Chatelier an, dass die eigentliche Ursache dieselbe sei, welche überhaupt beim Durchströmen eines Gases durch eine Röhre Schwingungen erzeugt. Dass aber die Amplituden rasch immer mehr zunehmen, erkläre sich dadurch, dass die Verbrennungsintensität bei Compression zunimmt, bei Dilation sich vermindert, wodurch nothwendig die Schwingungen verstärkt werden müssen. Die

Schwingungen sind in der That ganz gleicher Art, wie gewöhnliche Schallschwingungen, denn der mit fortschreitender Explosion immer stärker werdende Schall ist auf sie zurückzuführen, da die gleichmäßig fortschreitende Explosion am Anfange keinen Schall erzeugt.

Die Fig. 379 zeigt beispielsweise den Verlauf der Explosion bei einem Gemisch von 1 Volumen Schwefelkohlenstoff und 3 Volumen Stickoxyd in einer Röhre von 2 cm Durchmesser. Die oben geschlossene

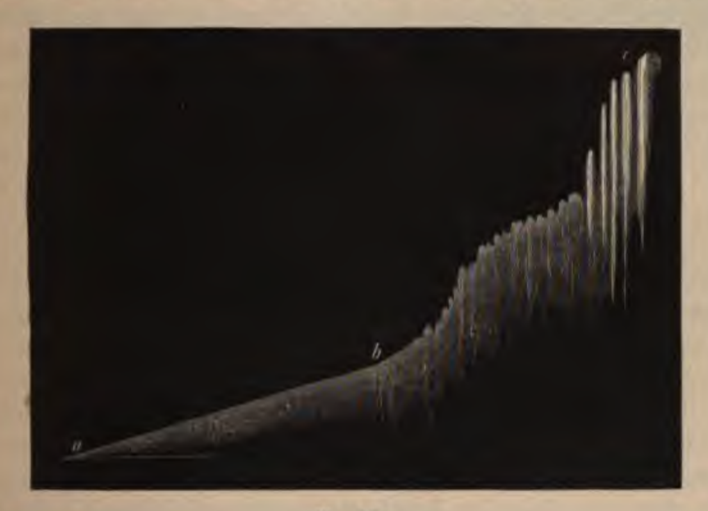


Fig. 379.

Röhre stand dabei vertikal und die Entzündung wurde unten eingeleitet. Das empfindliche Papier wurde so fortbewegt, dass *a* den Anfang, *c* das Ende der Explosion darstellt. *b* bezeichnet den Punkt, bei welchem das gleichmäßige Fortschreiten ein Ende nahm und die Oscillationen begannen.



Fig. 380.

Fig. 380 entspricht der Explosion eines Gemenges von $1\,CS_2$ und $3\,N_2O_2$ in einer Röhre von 1 cm Durchmesser. Man sieht die Flamme wieder anfänglich gleichmäßig fortschreiten, dann entstanden die einen

Schall erzeugenden, immer intensiver werdenden Vibrationen, worauf plötzlich die Flamme fast ganz erlosch, dann trat sie von Neuem auf und es entstand eine zweite Serie von Vibrationen mit steigender Amplitude.

Man kann sich dieses fast oder zuweilen auch ganz vollständige Erlöschen der Explosion, welches vorzugsweise in engen Röhren eintritt, dadurch erklären, dass beim Rückwärtsschreiten der Flamme Mischung der brennenden Gasmasse mit den Verbrennungsrückständen stattfindet, namentlich in Folge der Wirbelbewegung durch Reibung an den Rohrwänden, so dass unter Umständen eine überhaupt verbrennungsunfähige Mischung entsteht.

Einige von mir selbst bei Mischungen von Grubengas und Luft angestellte Versuche stehen mit diesen Beobachtungen von Mallard und Le Chatelier im Einklang.

Mehrere Glasröhren von 4 cm Weite wurden durch Muffen und Wachsverkittung zu einem einzigen Rohre von 8 m Länge verbunden und beide Enden durch Kautschukkorke verschlossen. Die Füllung desselben mit dem explosiblen Gemisch wurde in der Weise bewerkstelligt, dass man zunächst mit der Luftpumpe evacuirte, mit dem Gasgemenge füllte, abermals evacuirte und nochmals füllte und dann das Gas noch einige Zeit durchströmen ließ.

Trat Zündung (durch einen galvanisch glühend gemachten Draht) ein, so sah man eine vorn kegelartig zugespitzte Flamme (etwa 20 cm lang) in dem Rohre fortschreiten, erst langsam, dann schneller, gewöhnlich aber unregelmäßig ruckweise. War der Stöpsel am Ende des Rohres nur lose aufgesetzt, so wurde derselbe herausgeschleudert und die Explosion pflanzte sich durch die ganze Röhre hindurch mit großer Schnelligkeit fort. War dagegen der Stöpsel sehr fest eingetrieben, so dass der erzeugte Druck nicht hinreichte, ihn fortzuschleudern, so gelangte die Flamme gewöhnlich bis zur Mitte des Rohres und erlosch hier plötzlich oder schritt von hier an nur äußerst langsam, gleichsam kriechend, bis zum Ende fort. Wurde im Falle unterbrochener Explosion alsbald am anderen Ende des Rohres die Explosion eingeleitet, so setzte sie sich auch von hier aus bis zur Mitte fort, woraus deutlich hervorgeht, dass nicht etwa anomale Beschaffenheit der Gasmischung in der zweiten Hälfte des Rohres die Ursache war, welche das Aufhören der Explosion bedingte, sondern lediglich der in Folge der Explosion entstandene Druck und die dadurch bedingte Compression des Gases, im Verein mit der hinter der Flamme entstehenden Contraktion, welche eine lebhafte Strömung des Gases nach dieser Seite, d. h. Rückwärtsbewegung der Flamme, bewirken musste und, da nun Mischung mit den Verbrennungsrückständen erfolgte, gleichzeitig Erlöschen derselben.

Wurde ein Ende der Röhre mit einem circa 1,5 cm weiten und 1 m langen Ansatzrohre versehen und in diesem die Explosion eingeleitet, so sah man in diesem engen Rohre nur eine kleine (etwa 2 cm lange) blaue Flamme langsam fortschreiten, welche sich beim Eintritt in das weite Rohr alsbald in die rasch fortschreitende, durch aufgewirbelten, natronhaltigen Staub intensiv gelb gefärbte gewöhnliche große Flamme (von circa 20 cm Länge) umwandelte.

Ein Einfluss der Art der Zündung auf den Verlauf der Explosion war bei diesen Versuchen nicht zu bemerken.

Der eben beschriebene, bei Anwendung der langen Röhre beobachtete Einfluss der Verschlussweise auf den Verlauf der Explosion gab Veranlassung, auch bei einem größeren Gefäß eine ähnliche Untersuchung auszuführen.

Eine oben tubulirte Glasglocke von circa 5 Liter Inhalt wurde mit ihrem abgeschliffenen Rande auf eine Lage Fließpapier aufgesetzt und durch Schnüre so an herumgestellte Stative angebunden, dass sie verhindert war, umzufallen, immerhin aber noch einigen Spielraum zu Hebung oder seitlicher Verschiebung besaß. In den Tubulus wurde ein Kautschukstöpsel mit den zur Aufnahme des glühenden Drahtes bestimmten Klemmen eingesetzt und nun längere Zeit durch ein eingesetztes Röhrchen Gasgemisch eingeleitet, bis man annehmen konnte, dass alle Luft durch dasselbe verdrängt sei. Nun wurde der Draht (Platindraht von 0,7 mm Dicke und 100 mm Länge) rasch zum Weißglühen erhitzt. Die Explosion war sehr schwach und hob die Glocke kaum merklich in die Höhe.

Hierauf wurde der Verschluss etwas dichter hergestellt, nämlich die Glocke in einem Stativ über einem Wassereimer befestigt, derart, dass sie etwa 2 cm tief in das Wasser eintauchte. Die Explosion verursachte in diesem Falle einen dumpfen Knall und brachte etwas Wasser zum Aufwallen, blieb aber im Uebrigen unschädlich.

Schließlich wurde die Glocke 10 cm tief in das Wasser eingetaucht und der Platindraht möglichst rasch zur Gluth gebracht. Die Explosion erfolgte nunmehr mit betäubendem Knall, die Glocke wurde in kleine Stücke zertrümmert, das Wasser weit umhergespritzt, und selbst das eiserne Stativ, an welchem sie befestigt war, aus dem Eimer herausgeschleudert. (O. L. 1886.)

Eine weitere eigenthümliche Erscheinung, welche Mallard und Le Chatelier beobachteten, ist in Fig. 381 (S. 26) dargestellt. Hier ist nur das Stadium des gleichmäßigen Fortschreitens vorhanden. Statt der Oscillationen entsteht sofort eine sich mit außerordentlich großer Geschwindigkeit fortpflanzende Explosion, deren Dauer so kurz ist, dass sich während derselben das empfindliche Papier nicht merklich fortbewegt.

Das Gasgemisch war 1 Volum Schwefelkohlenstoff und 6 Volumen Sauerstoff, der Durchmesser der Röhre 1 cm. Mit dem Eintritt der großen Geschwindigkeit stellte sich auch ein ungemein hoher Druck ein, durch den das gegen einen Druck von über 100 Atmosphären widerstandsfähige Rohr zu Pulver zertrümmert wurde.



Fig. 381.

Die Erklärung für die Existenz dieser zweiten weit größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergiebt sich ganz im Anschluss an die obigen Betrachtungen.

Wenn nämlich eine Gassäule in einer Explosionsröhre wie bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier an einem Punkte entzündet wird, so kommt noch weiter Folgendes in Betracht. Da das Gas bei genügend rasch fortschreitender Verbrennung sich nicht ausdehnen kann, bleibt diejenige Wärme, die unter anderen Umständen durch die Expansion des Gases verbraucht würde, erhalten, die Temperatur steigt sehr hoch an, damit aber auch die Verbrennungsgeschwindigkeit, die nun ihrerseits wieder zur Steigerung der Temperatur beiträgt u. s. w., bis schließlich abermals Gleichgewicht erreicht wird, indem mit dem Temperaturgefälle auch die Wärmeausstrahlung und Leitung größer werden und schließlich auch Dissociationserscheinungen in Betracht kommen. Die so erzeugte äußerste, ebenfalls constante Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird natürlich nur dann erreicht werden, wenn die Röhre genügend lang ist, da am Anfange derselben, wo das Gas sich ausdehnen kann, der eben beschriebene veränderliche Zustand herrscht*).

In der That hatten bereits vor Mallard und Le Chatelier Berthelot und Vieille (1881) gefunden, dass schließlich eine constante Geschwindigkeit erreicht wird, die annähernd mit der Schallgeschwindigkeit bei der Verbrennungstemperatur übereinstimmt.

Bei den ersten Versuchen benutzten sie als Gefäß eine eiserne Röhre von 5 m Länge und 8 mm Durchmesser, an deren Ende sich ein mit etwas Knallquecksilber versehener Stanniolstreifen befand, der den Schluss eines Stromkreises bildete. Am Anfang der Röhre wurde die Explosion durch einen elektrischen Funken eingeleitet, am Ende angelangt brachte sie das Knallquecksilber zur Explosion und bewirkte hierdurch die Unterbrechung des Stromkreises. Die beiden Funken erzeugten in bekannter Weise auf einer rotirenden berußten Trommel rußfreie

*) Zur Theorie der Explosionen siehe ferner: Mallard und Le Chatelier, Compt. rend. **95**, 1352, 1882; Threfall, Proc. Cambridge Phil. Soc. **5**, 309, 1885 und Phil. Mag. (5) **21**, 165, 1886.

Flecke, aus deren Abstand die Zeitdifferenz ihrer Entstehung, somit die Zeit, in welcher die Explosionswelle die Röhre durchlaufen hatte, bestimmt werden konnte. Durch einen zweiten Stanniolcontakt in der Mitte der Röhre konnte auch einzeln die Zeit zum Durchlaufen der ersten oder zweiten Hälfte der Röhre bestimmt werden. Es ergab sich für Wasserstoffknallgas eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 2500 m in der Sekunde.

Später benutzten Berthelot und Vieille (1882) eine Bleiröhre von 42,45 m Entfernung der Contakte und 5 mm innerem Durchmesser. Elektrolytisches Knallgas ergab hierin eine Explosionsgeschwindigkeit von 2861,1 m. Wurde die Röhre mehrfach hin und her gebogen, so betrug die Geschwindigkeit 2788,3 m. In einer gewundenen Kautschukröhre von 40,109 m Länge und gleichem Durchmesser war sie 2840 m.

Ob die Röhre an einem Ende offen oder geschlossen war, erwies sich ohne Einfluss, ebenso die Länge der Röhre von 20—40 m und der Druck des Gases von 560 mm bis 1,580 m; dagegen betrug in einem System von Glasröhren von 1,5 mm innerer Weite die Geschwindigkeit nur 2341 m, Verengung der Röhre verzögert somit die Explosion. Wurden x Theile Knallgas mit $(100-x)$ Volumen Luft gemischt, so betrug die Geschwindigkeit für $x = 45$ 1439 m, für $x = 40$ 1251 m, für $x = 35$ 1205 m; für $x = 32{,}5$ trat keine Explosion mehr ein.

Weitere Versuche von Berthelot und Vieille (1882) ergaben, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit genauer = 2770 m für die Kautschukröhre ist. Für eine Bleiröhre von 15 mm Durchmesser wurde sie = 2916 m gefunden. Von 5 mm an wäre also der Durchmesser der Röhre ohne Einfluss auf die Explosionsgeschwindigkeit.

Anstatt des explosiblen Contaktes am Ende der Röhre wurde später ein sehr leichter Kolben mit Stift benutzt, welcher seine Verschiebung direkt auf der rotirenden Trommel markirte. Bedeutet a die Länge der Röhre, c die Geschwindigkeit, so ergeben sich folgende entsprechende Werthe:

$a =$ 0,020	0,050	0,500	5,250	20,190	40,430
$c =$ 72,22	146,2	924,2	2491,0	2649,0	2679,0;

bei sehr kurzen Röhren ist somit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wesentlich geringer, erst bei Röhren über 20 m Länge wird sie von der Rohrlänge unabhängig.

Hieraus geht klar hervor, dass zur rasch fortschreitenden Explosion nöthig ist, dass die entzündete Schicht einen sehr starken Druck auf die folgende ausübt und dadurch ihre Temperatur steigert*).

*) Ueber weitere Messungen bei verschiedenartigen explosiblen Gasgemischen siehe Berthelot und Vieille (Compt. rend. **95**, 151, 1882); Berthelot (Compt.

Eine interessante Untersuchung über Knallgasexplosion haben in neuester Zeit A. v. Oettingen und A. v. Gernet (1888) ausgeführt. Die Explosion wurde in einem Eudiometer erzeugt, welches im Innern mit Kupfersalz bestrichen war, um genügende Lichtintensität zu erzielen, da die Explosion an sich lichtlos zu sein scheint und das thatsächlich zu beobachtende Licht nur durch Natrium aus der Glassubstanz bedingt wird. An einer Seite war der Salzüberzug entfernt, so dass mittelst eines rotirenden Spiegels und einer photographischen Camera eine continuirliche Folge von Bildern der Explosion aufgenommen werden konnte. Fig. 382 zeigt eines der erhaltenen Bilder. Man sieht zunächst links einen vertikalen Strich, das Bild des die Explosion erzeugenden Funkens, welches eigentlich nur einen Punkt darstellen sollte, indess durch Reflexion des Lichtes an der Glaswand in in die Länge gezogen ist. Die Rotationsgeschwindigkeit des Spiegels war nicht genügend, das Funkenbild zu verbreitern. Theils durch den Funken, theils durch die Wärmeentbindung in Folge der Explosion wurden nun die nächstliegenden Kupfertheilchen zum Verdampfen und Leuchten gebracht. Man sieht deshalb von dem eigentlichen Funkenbilde nach rechts ein Lichtband sich fortsetzen, welches eigentlich ganz geradlinig sein sollte, indess thatsächlich an einzelnen Stellen schwach geknickt ist. Die Ursache der Knickungen ist in der Erzeugung einer Luftwelle durch die Explosion zu suchen, welche mehrmals reflektirt mit großer Geschwindigkeit das Rohr durcheilt und dabei die leuchtenden Metalltheilchen etwas verschiebt.



Fig. 382.

Die eigentliche Explosion, welche unmittelbar auf den Funken folgen sollte, ist auf dem Bilde nicht zu sehen, ebensowenig der Anfangszustand der durch sie erregten Luftwelle, da eine gewisse, wenn auch nur sehr geringe Zeit vergeht, bis die Kupfertheilchen soweit erwärmt

---

rend. **96**, 672 und 1186, 1883); Berthelot und Vieille (Compt. rend. **98**, 545, 601, 646, 705, 770, 852, 1884); Dixon, Rep. Brit. Assoc. Montreal 1884, p. 688; eine Bestimmung der Druckmaxima bei Vieille (Compt. rend. **96**, 116, 1883, und **95**, 1280, 1882).

sind, dass sie Licht aussenden. Sobald dies geschehen ist, wird die hin und her eilende Luftwelle, wie deutlich zu sehen, als Zickzacklinie auf der photographischen Platte sichtbar, um sich allmählich wieder zu verlieren, sobald die Leuchtkraft der Salztheilchen erschöpft ist. Aus der Größe der Zacken der Figur lässt sich leicht die Geschwindigkeit der Luftwelle berechnen und man findet so Zahlen von derselben Ordnung, wie die von Berthelot gefundenen. Man sieht ferner, wie die nicht ganz regelmäßig vertheilten leuchtenden Theilchen durch die Luftwelle verschoben werden, wodurch die wellenförmigen Linien entstehen.

Höchst merkwürdig sind feine, in nahe gleichen Abständen befindliche Zickzacklinien, welche der Hauptwelle folgen und in der Figur, namentlich oben links, deutlich erkennbar sind. Offenbar entsprechen dieselben schwächeren, in kurzen Pausen der eigentlichen Explosion folgenden Stößen, welche nur verständlich werden durch die Annahme, dass bei der Explosion die Temperatur zunächst so hoch ansteigt, dass die Dissociationstemperatur überschritten wird, also ein Theil des Gases unverbrannt bleibt. Erst nach einiger Zeit gelangt ein zweiter, dann ein dritter Theil zur Verbrennung, kurz es ist, wie schon Bunsen (1867) angenommen hatte, die Verbrennung eine discontinuirliche, gleichsam stufenweis erfolgende.

Bei der Verbrennung eines Gemisches mehrerer Gase bilden sich ähnliche Gleichgewichtszustände aus, wie bei Flüssigkeiten. Dies geht bereits aus einer Arbeit von Bunsen (1853) hervor, welche später von E. v. Meyer (1874) fortgesetzt und von Horstmann (1876) völlig richtiggestellt wurde. Wird nämlich ein Gemisch von H, CO und O zur Explosion gebracht, so kann sich der Sauerstoff sowohl mit H, wie auch mit CO verbinden und thatsächlich bildet sich auch sowohl Wasserdampf, wie auch Kohlensäure, deren Mengenverhältnis durch die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, d. h. der Massenwirkung bestimmt wird. Es verbrennt stets mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd. Ist das Gasgemisch feucht, so verbrennt relativ weniger Wasserstoff. Dass die beobachteten Zahlen nicht ganz mit der Theorie übereinstimmen, erklärt sich nach Bötsch aus der kurzen Dauer der Verbrennung, die Gase werden bereits wieder abgekühlt, ehe Zeit zur Herstellung des Gleichgewichts geboten war.

Nach Dixon (1880) wird ein Gemenge von 2 Volumen CO und 1 Volum O (namentlich bei Drucken unter 1 Atmosphäre) durch den Funken einer Leydener Flasche nicht zur Explosion gebracht, wenn die Gase vollkommen trocken sind. Die Explosion erfolgt aber sofort, sobald man auch nur eine Spur von Wasserdampf hinzutreten lässt und die Heftigkeit derselben nimmt bis zu gewissem Grade mit dem Feuch-

tigkeitsgehalt zu. Letzteres wurde mittels eines mit dem Eudiometer verbundenen Manometers nachgewiesen*).

Nach Molnár (1885) entzündet sich Phosphor**) in Ozon-haltiger Luft erst bei etwas (circa 4°) höherer Temperatur als in gewöhnlicher. In Luft, welche bei 17° mit Wasserdampf gesättigt ist, ist die Entzündungstemperatur 38,1°, bei Luft mit dem Thaupunkt 30° dagegen 30,1°. In einer bei 18° mit Alkoholdampf gesättigten Atmosphäre erfolgt die Zündung bei 47°, in ätherhaltiger Luft bei 82°, in schwefelkohlenstoffhaltiger bei 87°, endlich bei Anwesenheit von Terpentinöldämpfen (Sättigungspunkt 18°) erst bei 205°. Dass diese Anomalien durch Bildung von Ueberzügen auf der Oberfläche des Phosphors, welche die Verdampfung hindern, bedingt sind, konnte daraus erkannt werden, dass im letzteren Falle die Zündung schon bei 45° erfolgte, wenn durch Schütteln die Oberflächenhaut zerrissen wurde.

Zur Einleitung einer Explosion ist häufig auch ein Stoß oder Verdichtung in einem Compressionsapparat hinreichend. Wird z. B. in ein pneumatisches Feuerzeug (nach Tyndall) etwas mit Schwefelkohlenstoff befeuchtete Baumwolle gebracht, so dass sich der Cylinder mit einem Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft erfüllt, so entsteht bei der Compression ein lebhafter Lichtblitz. Aehnliches beobachtet man zuweilen beim Arbeiten mit der Luftpumpe, wenn sich unter dem Recipienten eine ähnliche leichtflüchtige und leichtentzündliche Flüssigkeit befindet. Beim Zusammendrücken der ausgepumpten Luft in den Stiefeln entstehen Lichtblitze und gleichzeitig machen sich die Explosionen durch heftige Stöße auf die Kolben und die zur Bewegung derselben dienende Kurbel bemerkbar.

Unter Umständen ist auch Compression im Stande, scheinbar Zersetzung zu bewirken, in Wirklichkeit handelt es sich dabei wohl um eine Umsetzung einer lockeren Verbindung in eine festere. Wird z. B. Stickoxydul in einem Stahlcylinder rasch mit starkem Drucke comprimirt, so zersetzt es sich vollständig in Stickstoff und Sauerstoff, jedenfalls in Folge der durch die Compression bedingten Temperaturerhöhung.

Berthelot (1882) zeigte, dass Cyanwasserstoff wohl durch den durch die Explosion eines Zündhütchens hervorgebrachten Stoß zu explosionsartig fortschreitender Zersetzung gebracht werden kann, nicht aber durch den Funken einer Leydener Flasche, selbst nicht durch die hohe Temperatur des elektrischen Lichtbogens. Die Explosion des Zündhütchens muss also eine außerordentlich hohe Verdichtung und dementsprechend Temperatursteigerung zur Folge haben. Da dabei keine

*) Siehe auch Dixon, Chem. News. **46**, 151 und 181, 1880.

**) D. h. Phosphordampf.

allseitige Compression stattfindet, sondern nur Bildung einer Stoßwelle, so ist anzunehmen, dass durch die Zersetzung selbst so hohe Temperatursteigerung erzeugt wird, dass die Wärmeverluste der fortschreitenden Welle nach außen gerade gedeckt werden.

Eine höchst auffallende Erscheinung beobachtete Houton de Labillardière (1817) bei unentzündlichem Phosphorwasserstoff. Wurde ein Gemenge von 2 Volumen von solchem mit 1 Volum Sauerstoff in ein Gefäß eingeschlossen und nun der Druck der Gasmischung verringert, so erfolgte bei einem bestimmten Grade der Verdünnung plötzlich Explosion. Die Erscheinung wurde mehrfach bestätigt, so von Davy (1817), Dumas (1826), Rose (1832) und van t'Hoff (1884).

Hier wirkt der Druck natürlich nicht durch die ihn begleitenden thermischen Aenderungen, sondern direkt.

c) Rauch und Russ.

Bildet sich durch die chemische Vereinigung zweier Gase oder innere Umsetzung in einem Gase ein fester Körper, so scheidet er sich in ähnlicher Weise in feinzertheilter Form aus, wie im analogen Falle bei Reaktion von Flüssigkeiten; doch kommt es hier nicht zur Bildung von Niederschlagsmembranen und Gallerten, sondern höchstens zu Flockenbildungen, wie man sie z. B. bei rußend verbrennendem Terpentinöl- oder Zinkdampf in großen Massen in der Luft schweben sieht. Dabei ist der Rauch unmittelbar beim Verlassen der Flamme noch durchaus gleichartig und erst nach und nach treten in der Luft die Kohlenstoffpartikelchen zu größeren faden- und netzartigen Aggregaten zusammen.

Besonders auffallend ist, dass sich auch Krystalle aus Gasen ausscheiden können, während doch alle früher besprochenen Vorgänge darauf hinzuweisen schienen, dass Krystallbildung nur dann möglich ist, wenn der feste Körper in dem Medium, aus welchem er sich ausscheidet, wenn auch nur im Momente der Ausscheidung, einigermaßen löslich ist. (Siehe I. pag. 515.)

Die Bildung dieser Krystalle, z. B. beim Zusammentreffen von Ammoniak und Salzsäure, weist also darauf hin, dass an der Stelle, wo sie sich absetzen, der Salmiak in dem Gase löslich ist. Es muss dahingestellt bleiben, ob diese Auffassung zulässig ist; ein direkter Beweis der Löslichkeit lässt sich nicht erbringen, doch werden viele Erscheinungen, wie noch gezeigt werden soll, z. B. die Sublimation krystallisirter Körper, verständlicher, wenn wir sie annehmen und die Analogie mit den krystallinischen Niederschlägen aus Flüssigkeiten wird eine vollkommene. Verzichten wir hingegen darauf, so bleibt es ganz

unverständlich, weshalb die Reaktion nur an einzelnen Punkten eintritt, weshalb, wenn einmal an diesen Punkten feste Partikelchen aufgetreten sind, die fernere Substanzabscheidung immer nur an deren Oberfläche stattfindet und endlich, weshalb dort nicht eine regellose Stoffanhäufung stattfindet, sondern alle neu hinzukommende Materie sich ganz dem System des betreffenden Krystalls entsprechend regelmäßig orientirt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, eine Löslichkeit fester Körper in Gasen auch direkt nachzuweisen, doch haben sie bis jetzt zu keinem sicheren Ergebnis geführt.

Hannay und Hogarth (1880) untersuchten die Löslichkeit verschiedener fester Körper, wie Schwefel, Metallchloride, -bromide, -jodide und organischen Substanzen in sehr stark comprimirten und erhitzten Gasen, nämlich Dämpfen von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid u. s. w. (bei Temperaturen bis 130° über der kritischen) und fanden, dass diese Körper sich darin etwa in gleichem Maße lösen, wie in den annähernd gleich dichten Flüssigkeiten. Wurde aber der Druck aufgehoben, so dass sich die Gase ausdehnen konnten, so schieden sich die festen Körper in Form von Schnee aus. Wasserstoff vermag nach Hannay (1880) bei einem Drucke von 1000 Atmosphären sogar Metalle, wie Natrium, Kalium und Lithium, aufzulösen.

Ramsay (1880) versuchte die Experimente von Hannay mit Jodkalium und Alkohol zu wiederholen, indess ohne Erfolg.

Tschijewski (1884) untersuchte die bedeutende Verflüchtigung von Borsäure, wenn wässrige Lösung derselben abgedampft wird. Es ergab sich, dass sich dieselbe nur erklärt, wenn man annimmt, dass die Borsäure im Wasserdampfe löslich ist oder mit Wasser eine leichtflüchtige Verbindung eingeht. Vermuthlich ist das letztere der Fall; denn wenn auch eine Lösung fester Körper in Gasen von gewöhnlicher Dichte thatsächlich stattfindet, so dürfte die Menge des festen Körpers, welcher im Gase aufgelöst ist, jedenfalls nur äußerst gering sein.

R. v. Helmholtz (1886) beobachtete eine der Uebersättigung von Lösungen analoge Erscheinung, dass nämlich der Niederschlag nur bei Gegenwart von Staubtheilchen als Krystallisationskernen erfolgt. »Ja sogar Ammoniak- und Salzsäuredämpfe geben, wenn beide einzeln gut filtrirt und dann zusammengebracht werden, keine Salmiaknebel, was gewiss bemerkenswerth ist.«

Eine Stelle aus einer Abhandlung von Ramsay und Young (1887): »Es ist bemerkenswerth, dass die Verbindung von trocknem Chlorwasserstoff und trocknem Ammoniak sehr langsam ist, selbst bei Gegenwart eines großen Ueberschusses von festem Ammoniak«, dürfte indess darauf hinweisen, dass es sich mehr um Anwesenheit von Wasserdampf in Form von Dunsttröpfchen oder feuchten Staubtheilchen handelt, wie

überhaupt die Feuchtigkeit bei der Verbindung der Gase eine große Rolle zu spielen scheint.

Aehnliche langsame Vereinigung beobachtete A. Naumann (1871) bei der Verbindung von Ammoniak und Kohlensäure zu Ammoniumcarbamat.

Nach van t'Hoff (1884) wird diese Reaktion in der That wesentlich beschleunigt durch Anwesenheit von Wasserdampf (dagegen verzögert durch Alkoholdampf).

3. Verflüchtigung fester Körper.

a) Dissociation fester Körper.

Ist die Reaktion, welche zur Ausscheidung eines festen Körpers führt, eine solche, welche in höherer Temperatur rückgängig wird, so erfolgt natürlich bei der Mischung der Gase bei genügend hoher Temperatur keine Ausscheidung und falls wir den festen Körper bis zu dieser Temperatur erhitzen, zerfällt er in seine beiden gasigen Bestandtheile. Ebenso wie nun angenommen wurde, dass der Krystallisation des Körpers eine Lösung desselben im Gase vorausgehe, muss auch im Falle der Zersetzung die gleiche Annahme gemacht werden, so dass das Zerfallen nicht im festen Zustande geschieht, vielmehr das Gas zunächst etwas von dem festen Körper auflöst, worauf dann spontan in dieser Lösung die chemische Umsetzung erfolgt, so dass man also eigentlich überhaupt nicht von Dissociation eines festen Körpers reden kann. Einige Beispiele sind:

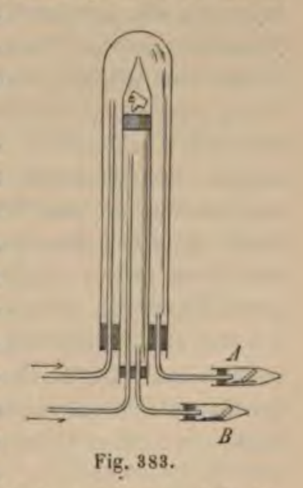


Fig. 383.

1) Ammoniumchlorid. — Die Dissociation des verdampfenden Salmiaks wurde zuerst von Pebal (1862) nachgewiesen. In der inneren Röhre des Apparates, Fig. 383, befand sich auf einem Asbestpfropf ein Stück Salmiak. In einem Luftbade wurde der obere Theil des Apparates bis zum Verdampfen des Salmiaks erhitzt und gleichzeitig durch die unten eingesetzten engen Röhren in der Richtung der Pfeile Wasserstoff durchgeleitet. Da nun das leichtere Ammoniak rascher diffundirt als die Salzsäure, gelangte relativ mehr von ersterem durch den Asbestpfropf und färbte das Lakmuspapier in B blau, während die davon getrennte Salzsäure, vom Wasserstoff in der äußeren Röhre mitgenommen, das Lakmuspapier

in *A* roth färbte. Than ersetzte unter passender Umformung des Apparates mit gleichem Erfolge den Asbestpropf durch einen solchen aus lockerem Salmiak und den Wasserstoff durch Stickstoff. Nach Böttinger (1878) genügt schon ein gewöhnliches Kugelröhrchen, in dessen Kugel sich etwas Salmiak befindet, während die Enden Lakmuspapier enthalten, um den Vorgang nachzuweisen. Hält man das Röhrchen schief und bringt den Salmiak zum Verdampfen, so wird das obere Lakmuspapier durch das leichtere Ammoniak gebläut, das untere durch die schwerere Salzsäure geröthet (eine allerdings theoretisch unmögliche Scheidung der beiden Gase).

In scheinbarem Widerspruch mit diesen Resultaten standen ältere Versuche von Deville, nach welchen sich Salzsäure und Ammoniak selbst bei hoher Temperatur unter starker Wärmeentbindung vereinigen sollten. So hatte sich gefunden, dass, wenn durch zwei Röhren die Gase getrennt in ein durch Quecksilberdampf auf 350° gehaltenes Gefäß geleitet wurden, die Temperatur auf 394,5° stieg, obschon in diesem Falle die Quecksilberdämpfe kühlend wirkten. Than suchte den scheinbaren Widerspruch dadurch zu erklären, dass die Gase beim Einströmen in das Gefäß keine Zeit hatten, sich zuvor auf die Temperatur des Gefäßes zu erhitzen*). Er brachte deshalb in eine mit Ammoniak gefüllte, durch Quecksilber abgesperrte Glasglocke, welche sich durch ein geeignetes Luftbad**) auf hohe Temperaturen bringen ließ, eine dünnwandige, mit Salzsäure gefüllte Kugel, in welcher sich durch eine angelöthete enge Röhre der Druck genau gleich dem des Ammoniaks machen ließ. War nun die gewünschte Temperatur erreicht, so wurde die Kugel durch Anstoßen an die Glocke zertrümmert, so dass sich die Gase mischten. Wenn nun wirklich chemische Verbindung eintrat, so musste sich dies durch Aenderung des Druckes zu erkennen geben, eine solche wurde indess nicht beobachtet, wenn die Temperatur = 350° war. Erst bei 330° zeigten sich deutliche Zeichen einer Verbindung, sowie auch Salmiakniederschlag an den Wänden. Deville, welcher den gegen seine Versuche geltend gemachten Einwand nicht anerkennen konnte, wiederholte dieselben, indem er die Gase vor dem Eintritt in das Gefäß durch enge Schlangenröhren hindurchleitete, die das Gefäß umgaben. Es ergab sich wieder eine unzweifelhafte Temperaturerhöhung, doch konnte der Versuch nur kurze Zeit fortgesetzt werden, da sich die Röhren durch den gebildeten Salmiak verstopften. Hiernach scheint es, dass derartige Versuche zu keinen sicheren Resultaten führen.

---

*) Eine indess nicht ganz zutreffende Erklärung, denn falls Dissociation stattfindet, könnte die durch Verbindung entstehende Temperaturerhöhung höchstens bis zur Zersetzungstemperatur ansteigen.

) Natanson'scher Ofen, Ann. d. Chem. u. Pharm. **98, 301.

Marignac (1868) suchte einen anderen Beweis für die Zersetzung des Salmiaks beizubringen, nämlich durch Ermittlung der Verdampfungswärme. Er fand dieselbe ungefähr = 706 Calorien, während die Verbindungswärme von Ammoniak und Salzsäure 715 Calorien beträgt und die Verdampfungswärme verschiedener ähnlicher Substanzen zu etwa 100 Calorien gefunden wurde. Der große Werth der Verdampfungswärme des Salmiaks und seine Uebereinstimmung mit der Zersetzungswärme weist also entschieden auf eine wenigstens partielle Zersetzung beim Verdampfen hin.

2) Phosphoniumchlorid. — Nach Ogier (1879 und 1880) bildet sich beim Comprimiren von gleichen Volumina PH_3 und HCl im Cailletetschen Apparate eine feste Verbindung, welche beim Nachlassen des Druckes wieder zerfällt. Bei 14° C. ist der zur Bildung dieses Phosphorwasserstoffchlorhydrats nöthige Druck = 20 Atmosphären, mit sinkender Temperatur wird derselbe geringer, bei — 30° genügt Atmosphärendruck. Bei 26° schmelzen die Krystalle. Nach einer neueren Untersuchung von Sidney Skinner (1887) ist die Dissociation der Krystalle, wie die Volumbestimmung des entstehenden Gases ergiebt, zwischen — 30° und + 10° eine vollkommene; bei höheren Temperaturen ist das Volumen dagegen nicht gleich der Summe der Volumina von PH_3 und HCl, sondern nähert sich dem einfachen Volumen von PH_4Cl.

3) Phosphoniumbromid. — Dieser feste Körper, welcher aus gleichen Volumtheilen Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoff besteht, zersetzt sich beim Erwärmen (nach Isambert 1883) ebenso in seine Bestandtheile.

4) Ammoniumhydrosulfid zerfällt in gleiche Volumina Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Isambert 1881 und 1882) und

5) Cyanammonium in gleiche Volumina Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure (Isambert 1882 und 1883). Die Dissociationstensionen aller drei Körper sind für verschiedene Temperaturen genau bestimmt.

6) Carbaminsaures Ammoniak. — Diese Substanz zerfällt nach A. Naumann (1871) beim Verdampfen in 2 Volumina Ammoniak und 1 Volumen Kohlensäure. Sowohl die Zersetzung, wie die Rückbildung beim Erkalten beansprucht verhältnismäßig lange Zeit und zwar um so mehr, je kleiner die Berührungsfläche von gasförmiger und fester Substanz ist. Bei manchen Versuchen wurde die Gleichgewichtsspannung erst nach mehreren Stunden, selbst Tagen erreicht. Sie war aber dieselbe, mochte die Substanz durch Erwärmen oder Abkühlen auf die betreffende Temperatur gebracht werden. Die Geschwindigkeit der Umbildung war unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je geringer der Unterschied der bereits erreichten Spannung von der Gleichgewichts-

spannung war. Durch einen Ueberschuss des einen Bestandtheils wurde, wie in anderen Fällen, die Dissociationstension vermindert.

Die Dissociationstension des Ammoniumcarbamats wurde neuerdings wieder von Erckmann (1885) bestimmt. In Uebereinstimmung mit Naumann trat Gleichgewicht erst nach längerer Zeit ein. Es war von beiden Seiten her zu erreichen.

7) Antimonchlorid und Phosphorbromid zerfallen beim Verdampfen nach den Gleichungen $SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2$ (E. Mitscherlich 1833) und $PBr_5 = PBr_3 + Br_2$ (Gladstone 1849).

8) Chloralhydrat*). — Der Dampf dieser bei 46° schmelzenden und bei 95° siedenden Substanz ist stets ein Gemenge von Wasserdampf und wasserfreiem Chloral (A. Naumann 1876). Aehnlich verhalten sich Chloralalkoholat und Butylchloralhydrat.

9) Hydrate der Kohlensäure. — Comprimirt man nach S. von Wroblewski (1882) bei 0° in einer Glasröhre Kohlensäure in Berührung mit Wasser bis nahezu zur Verflüssigung und vermindert dann plötzlich den Druck, so bemerkt man bei einem bestimmten Druck Bildung von Reif an den Wänden der Glasröhre. Vermindert man den Druck weiter, so verschwindet derselbe wieder; bei Vermehrung des Druckes erscheint er, falls noch Spuren davon vorhanden waren, von Neuem und bleibt dann. Bei 0° beträgt der hierzu nöthige Druck 12,3 Atmosphären, bei 6,8° bereits 26,1 Atmosphären.

Der Umstand, dass der krystallisirte Körper bei Druckvermehrung nicht von selbst entsteht, sondern Spuren davon vorhanden sein müssen, erklärt sich durch die Fähigkeit des Körpers, leicht im überschmolzenen Zustande aufzutreten. Vermuthlich ist der Körper eine Verbindung äquivalenter Mengen von Kohlensäure und Wasser, ein Hydrat der Kohlensäure.

10) Phosphorwasserstoffhydrat. — Comprimirt man (nach Cailletet und Bordet (1882) in einer Glasröhre Phosphorwasserstoff in Gegenwart von Wasser, so schwimmt der flüssig gewordene Phosphorwasserstoff auf letzterem. Lässt man nun den Druck plötzlich nach, so scheidet sich ein weißer krystallinischer Körper aus, der bei weiterer Druckverminderung wieder verschwindet, also sich ähnlich verhält, wie das eben erwähnte Hydrat der Kohlensäure. Der zur Bildung nöthige Druck ist bei 2,2°: 2,8 Atmosphären, bei 20°: 15,1 Atmosphären. Ueber 28° entsteht der Körper nicht mehr. Aehnlich bildet sich auch ein

11) Hydrat des Schwefelwasserstoffs. — Der zur Bildung nöthige Druck ist bei 1°: 2 Atmosphären, bei 25°: 16 Atmosphären.

---

*) Bezüglich der ausgedehnten Literatur siehe A. Naumann, Thermochemie, pag. 135.

Die höchste Temperatur, bei der die Bildung noch stattfinden kann, ist 29°. Die Temperatur als »kritische« zu bezeichnen, wie Wroblewski, Cailletet und Roozeboom vorschlugen, erscheint unzweckmäßig, da diese Temperatur mit der »kritischen Temperatur« nach Andrews, welcher zuerst diesen Begriff aufgestellt hat, in keiner direkten Beziehung steht.

Die Dissociationstension des krystallisirten Hydrats der schwefligen Säure beträgt nach Bakhuis Roozeboom (1884) bei 0°: 305 mm, bei 10°: 1150 mm, bei 7°: 1 Atmosphäre.

12) Hydrat der schwefligen Säure. — Nach Bakhuis Roozeboom (1883) ist die Dissociation des festen Hydrats dieser Säure bei 0° = 30,5 cm, bei 10° = 115 cm, bei 7° = dem Atmosphärendruck.

b) Sublimation.

Sehr viele, wenn nicht alle, festen Körper können in ähnlicher Weise, wie die soeben behandelten durch Erwärmung oder Druckverminderung in ein Gas übergeführt werden, welches indess nicht als Mischung zweier anderen Gase, sondern nur als anderer Zustand oder als andere (physikalisch isomere) Modifikation des betreffenden Körpers aufgefasst werden kann. Es wiederholen sich hier dieselben Betrachtungen, die bereits beim Schmelzen eines festen Körpers angestellt wurden und es dürfte daher gestattet sein, einfach auf jene zu verweisen und hier in Kürze darüber wegzuschreiten.

Ebenso, wie z. B. bei der Dissociation von Salmiak in einem geschlossenen Gefäße sich nach Eintritt einer bestimmten Tension der Zersetzungsprodukte Gleichgewicht einstellt, so auch bei der Verdampfung, sobald die Spannung der gasförmigen Modifikation einen gewissen Werth erreicht hat — die der Temperatur entsprechende maximale Dampftension. Wird die Temperatur erniedrigt oder der Druck über die maximale Tension gesteigert, so tritt Rückbildung des festen Körpers ein, derselbe scheidet sich in Form von Krystallen aus, er sublimirt.

Der Umstand, dass die Ausscheidung krystallinisch ist, weist darauf hin, dass die feste Modifikation in der gasförmigen löslich ist, ebenso, wie dies bezüglich der flüssigen angenommen wurde, und dies erscheint um so wahrscheinlicher, als eben die chemische Aehnlichkeit zwischen den beiden Modifikationen, welche immer für Löslichkeit bis zu gewissem Grade bedingend zu sein scheint, größer ist als für die feste Substanz und irgend ein fremdes Gas.

In manchen Fällen handelt es sich übrigens bei der Vergasung oder Condensation nachweislich nicht um Umwandlung in eine physikalisch, sondern eine chemisch isomere Modifikation. Hierher gehören:

1) Cyansäure. — Wie schon Wöhler beobachtet hat, verwandelt sich die Cyansäure (und ebenso Cyamelid) bei höherer Temperatur in die krystallinische Cyanursäure, welche sich niederschlägt. Dieser Niederschlag beginnt sich nach Troost und Hautefeuille (1868) bei 150° zu bilden und erfordert einen um so höheren Druck, je höher die Temperatur ist. Man kann in ein geschlossenes Gefäß immer mehr Cyansäuredampf hinzupumpen, ohne dass der Druck über die betreffende Dissociationstension steigt, indem alles neu hinzukommende Gas sich als Cyanursäure niederschlägt. Ebenso kann der Druck nicht unter diese Größe vermindert werden, indem sich der Niederschlag verflüchtigt, so lange überhaupt noch davon vorhanden ist.

Zwischen 160° und 350° wächst die Transformationstension von 5,6 cm bis zu 120 cm.

Die Polymerisation von Cyansäure in Cyamelid, welche bei Temperaturen unter 150° stattfindet, wurde von van t'Hoff hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit welcher sie sich vollzieht, näher geprüft. Es ergab sich ein sehr wesentlicher Einfluss der Gefäßwände. In einem Gefäße mit sechsfacher Oberfläche erschien die Umwandlungsgeschwindigkeit auf das 1,33fache gesteigert. In einem Gefäße, dessen Wände mit einem Niederschlag von Cyamelid bedeckt waren, vollzog sich die Reaktion mit der 3,42fachen Geschwindigkeit.

Hierdurch erklärt sich auch, dass die Geschwindigkeit in einem ursprünglich reinen Gefäße in dem Maße wächst, wie der gebildete Niederschlag zunimmt, wenigstens bis zu einer gewissen Grenze.

2) Phosphor. — Phosphordampf condensirt sich in höherer Temperatur als rother Phosphor, indem er dabei ganz ähnliches Verhalten, wie Cyansäuredampf zeigt. Da dieser Fall weiter unten noch näher erörtert wird, genüge hier die einfache Erwähnung.

3) Cyan und Paracyan verhalten sich nach Troost und Hautefeuille (1868) ganz ebenso. Wird Cyangas bei Temperaturen über 500° in ein geschlossenes Gefäß gepumpt, so condensirt es sich, ohne dass der Druck steigt, zu dem als schwarzbraunes Pulver auftretenden polymeren Paracyan, welches sich umgekehrt beim Auspumpen des Gefäßes bei derselben Tension wieder in Cyangas zurück verwandelt. Die Tensionen wachsen von 502° bis 640°, von 5,4 cm bis 131 cm.

4) Oxymethylen condensirt sich im Verlaufe längerer Zeit (eines halben Jahres) (nach Hofmann 1869) in das feste polymere. Ueber die Geschwindigkeit der Umsetzung wurden von van t'Hoff nähere Untersuchungen ausgeführt.

Man hat seit den Arbeiten Deville's schon oft und vielfach auf die Analogie zwischen Verdampfung und Dissociation oder Polymerisation hingewiesen, doch betrachtete man die Analogie nur als eine äußerliche.

Auf eine wesentliche Verschiedenheit beider Prozesse glaubte man daraus schließen zu dürfen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit bei Dissociation im Allgemeinen nur gering ist, so dass es sogar in den meisten Fällen gelingt, durch genügend rasche Abkühlung die Zersetzungsprodukte dauernd zu erhalten, während sie dagegen bei Sublimation verschwindend klein zu sein scheint.

A. Naumann (1872) hat derartige Messungen bei Hexachlorkohlenstoff ($C_2 Cl_6$) und Naphtalin vorgenommen mit dem zu erwartenden Ergebnis, dass diese Zeiten äußerst kurz sind.

Nachdem wir indessen z. B. bei der Umwandlung enantiotroper Modifikationen oder Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt gesehen haben, dass auch hier häufig die Umwandlungsgeschwindigkeit eine sehr große ist, dürfte wohl diese Differenz nicht mehr sehr ins Gewicht fallen.

Schlägt sich Dampf in fester Form nieder, so sind die ausgeschiedenen Partikelchen stets kleine Kryställchen (wenn nicht ursprünglich flüssige, später amorph erstarrte Tröpfchen). Diese Krystallbildung lässt sich am besten in der Weise beobachten, dass man auf einen Objektträger etwas von der zu untersuchenden Substanz bringt, auf diesen einen zweiten Objektträger auflegt, auf dessen Unterseite zwei Glasstreifchen (Schutzleisten) mit Wasserglas befestigt sind, so dass in der Mitte zwischen beiden Objektträgern ein etwa 1—2 mm dicker Zwischenraum übrig bleibt. Bei Erhitzung des unteren Objektträgers condensirt sich der entstandene Dampf auf dem oberen. Soll das Produkt der Condensation krystallinisch sein, so muss dieselbe dadurch verzögert werden, dass man den Objektträger vor dem Aufbringen zuerst so weit erwärmt, bis ein vorläufig darauf gebildeter Anflug wieder verschwindet.

Werden einige Jodkörnchen auf einen Objektträger gebracht, mit einem flachen Uhrglas die concave Seite nach unten bedeckt und nun der Objektträger erwärmt, so sieht man mittelst des Mikroskops auf der Innenseite des Uhrglases sehr schöne, fast modellartige Jodkrystalle anschießen.

Böttger (1870) empfiehlt als Präparat für Sublimation salzsaures Naphtylamin. Dasselbe wird in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, dieser in ein Loch einer Pappscheibe eingesetzt und von unten erwärmt, nachdem man eine kleine Glasglocke darüber gestellt hat. Das Salz condensirt sich in Form schöner Blättchen.

Eine bekannte Thatsache, an welche in neuerer Zeit Jüptner von Jonstorff (1877) wieder erinnerte, ist die, dass Jod beim Aufbewahren allmählich größere Krystalle bildet. Die Erscheinung beruht muthmaßlich auf Temperaturschwankungen. Steigt die Temperatur, so bildet sich Dampf, sinkt die Temperatur, so condensirt sich derselbe wieder,

allein kleine Krystallindividuen, die bei der Verdampfung völlig verschwunden sind, können sich hierbei nicht mehr von Neuem bilden, sondern aller Dampf trägt zur Vergrößerung der bereits vorhandenen großen Krystalle bei. Eine andere Ansicht geht dahin, dass die Erscheinung analog sei dem früher besprochenen Aufzehren kleiner condensirter Wassertröpfchen durch große in Folge der größeren Dampftension an der Oberfläche der ersteren. Es ist aber nicht ersichtlich, weshalb die Dampftension an der Oberfläche kleiner Krystalle größer sein soll, als an der Oberfläche großer.

Die Analogie zwischen Verdampfung und Lösung eines festen Körpers zeigt sich, wie schon Frankenheim bemerkt, auch darin, dass die Krystalle ähnliche Formänderungen bei beiden Prozessen erleiden. Seine Worte sind:

»Wenn die Auflösung oder die Verdampfung eines Krystalls langsam fortschreitet, so behalten Ecken und Kanten selbst unter dem Mikroskope ihre Schärfe bei. Ueberschreitet aber die Geschwindigkeit der Abnahme eine gewisse, von der Beschaffenheit der Körper abhängige Grenze, so runden sich die Kanten merklich ab, und zuweilen in einem so hohen Grade, dass die Spur einer geraden Linie gänzlich verloren geht.«

Durch Anwesenheit eines fremden Gases wird die Umwandlungsgeschwindigkeit wesentlich verzögert, wohl hauptsächlich in Folge verminderter Diffusionsgeschwindigkeit. Die Verdampfung erfolgt langsamer und wird langsamer rückgängig. Wird z. B. eine kleine Quantität Jod in ein Glasrohr eingeschmolzen, aus welchem die Luft möglichst entfernt wurde, und nun erhitzt, so beobachtet man kaum merkliche Dampfbildung, indem aller gebildete Dampf sich sofort an den benachbarten Theilen des Rohres wieder condensirt. Ist dagegen das Rohr mit Luft von gewöhnlicher Dichte erfüllt, so verbreiten sich die Dämpfe allmählich in der ganzen Luftmasse und ertheilen dieser eine prächtig violette Färbung*). Ob es eine (vom absoluten Nullpunkt verschiedene) niedrigste Temperatur gibt, bei der keine Verdampfung stattfindet, auch nicht im Vacuum, d. h. welcher die Dampftension Null entspricht, ist nicht klar gestellt. Immerhin scheinen einige Versuche darauf hinzuweisen.

Demarçay (1882) erhitzte verschiedene Metalle in geschlossenen und evacuirten Glasröhren, in deren Innerem ein zweites, von Wasser durchflossenes Glasrohr sich befand. Obschon die Erwärmung allenthalben durchaus gleichmäßig war — sie wurde durch Dämpfe siedender Flüssigkeiten bewirkt — so bildete sich doch bald auf der kalten Röhre

*) Landolt zeigt diese Erscheinung mittelst eines kleinen, für Projektion vorgerichteten Apparates.

ein metallischer Beschlag, der nach 24 bis 48 Stunden ein Gewicht von 5 bis 15 mg erreichte. Die niedrigsten Temperaturen, bei welchen solche Metallbeschläge noch erhalten werden konnten, waren: bei Cadmium 160°, bei Zink 184°, bei Antimon und Wismuth 292°, bei Blei und Zinn 360°. Dass bei niedrigeren Temperaturen keine Beschläge zu erhalten sind, rührt (nach D.) vielleicht von dem Vorhandensein einer dünnen Oxydschicht her, die die Metalle gegen Verflüchtigung schützt, vielleicht aber ist die Dampftension thatsächlich gleich Null.

Zöllner (Ueber die Natur der Cometen. Leipzig 1872, pag. 86) nimmt an, dass letzteres für keinen Körper zutreffe, auch nicht für solche, deren dampfförmige Modifikationen wir nicht kennen, z. B. Kohle.

c) Mehrfache Condensationspunkte.

Dass aus einem Dampfe zwei verschiedenartige Körper, z. B. physikalisch isomere Modifikationen nebeneinander entstehen können, hat schon Frankenheim bei Quecksilberjodid beobachtet, wurde dadurch aber zu einem Fehlschlusse verleitet. Die betreffende Stelle lautet:

»Gewöhnlich gehören die durch Sublimation entstandenen Krystalle der gelben Art an; bei sehr mässiger Wärme kann man sie jedoch auch roth und tetragonal erlangen. Es ist auch nicht schwer, gelbe Afterkrystalle in der Form der rothen und rothe in der Form der gelben zu erhalten.

»Wenn man eine mit rothen und gelben Krystallen bedeckte Glastafel so schwach erwärmt, dass die Krystalle zwar sublimirt werden, aber ihre Farbe nicht verändern, so sieht man auch auf der oberen Platte gelbe und rothe Krystalle durcheinander. Da aber die Temperatur selbst auf der unteren Platte nie groß genug war, um die rothen Krystalle gelb zu machen, so musste sie auf der oberen Platte noch niedriger bleiben. Wenn sich daher hier gelbe Krystalle finden, so können sie nur aus den gelben Krystallen der unteren Platte entstanden sein, deren Dämpfe von der unteren Platte aufgestiegen sind und sich auf der oberen niedergeschlagen haben. Aus dieser Beobachtung geht also hervor, dass die der höheren Temperatur angehörige Art des Quecksilberjodids sich nicht nur in niederen Temperaturen erhalten kann, wenn sie in einer höheren gebildet ist, sondern sich auch in niederen Temperaturen bildet, und dass der Dampf des gelben Jodids von dem des rothen verschieden ist.«

Man sieht, Frankenheim betrachtete die beiden Modifikationen als chemisch, nicht physikalisch isomer, sonst würde er nicht auf den Gedanken zweier verschiedenartiger Dämpfe gekommen sein.

Kann man, wie hier angenommen wurde, einen Dampf in der Nähe

des Kondensationspunktes als Lösung der festen Modifikation in der gasförmigen betrachten, so wäre der Fall der doppelten Condensationsprodukte völlig analog dem Fall der Ausscheidung zweier verschiedener Modifikationen aus derselben Lösung. Es wäre anzunehmen, dass der Dampf beide Modifikationen gelöst enthalte, dass aber je nach der Höhe der Temperatur deren Mengenverhältnis ein verschiedenes sei, so dass unterhalb der Umwandlungstemperatur, falls es zwei enantiotrope Modifikationen sind, die eine, darüber die andere vorwiegt.

Bei der Umwandlungstemperatur selbst sind die Löslichkeiten, also auch die Dampfspannungen, gleich, darüber oder darunter wird die labile von der stabilen aufgezehrt, d. h. hat die größere Dampftension.

Aehnliches gilt für chemisch Isomere, z. B. für Cyamelid und Cyanursäure. Dampfförmige Cyanursäure kann sich, wie erwähnt, unter 150° als amorphes, in Wasser unlösliches Cyamelid condensiren, über 150° als krystallisirte, in Wasser lösliche Cyanursäure. Befinden sich nun beide feste Körper neben einander in einem Gefäße und erhitzt man über 150°, so verdampft das Cyamelid als Cyansäure und diese condensirt sich wieder als Cyanursäure. Die letztere zehrt also unter Vermittlung des Cyansäuredampfes nach und nach alles Cyamelid auf, oder dieses scheint als Cyanursäure zu sublimiren. Der Dampfdruck kann nicht höher steigen als dies die Cyanursäure zulässt, ebenso wie nach den Beobachtungen von Watt Wasserdampf in einem geschlossenen Gefäße immer diejenige Spannung annimmt, welche dem kältesten Punkte entspricht. Diese Tension heißt Transformationstension.

Früher wurde erwähnt, dass sich amorphe Körper in jeder Hinsicht wie stark überkühlte Schmelzflüsse oder übersättigte Lösungen verhalten. Gleiches gilt auch in Bezug auf die Dampfspannungen. Die Dampfspannung amorpher Körper ist daher stets größer als die der krystallisirten und die Sublimation der krystallisirten findet schwerer statt als die der amorphen. So hat Engel (1883) gefunden, dass krystallisirtes Arsen nicht einmal bei 360° im Vacuum oder in einem indifferenten Gase sublimirt, amorphes dagegen schon bei 260° beziehungsweise 280° bis 310°. Es scheinen übrigens hier zwei verschiedene Modifikationen vorzuliegen, denn nach den Beobachtungen von Engel condensirt sich der Dampf des amorphen Arsens wieder amorph, und erst wenn die Temperatur über eine gewisse Grenze steigt, findet die Condensation in der krystallisirten Modifikation statt.

Anfänglich findet die Sublimation des amorphen Arsens rasch statt, dann langsamer und schließlich hört sie ganz auf, da sich der ganze Rückstand schon bei dieser Temperatur allmählich in die krystallisirte Modifikation umwandelt.

Berzelius unterschied As_α und As_β, von welchen ersteres bei

der Sublimation sich auf den minder heißen Stellen condensirt, letzteres aber auf den heißesten. Ersteres ist dunkelgrau krystallisirt, oxydirt sich schon bei 40° zu schwarzem Suboxyd, während As_β weiß, stark metallglänzend, schwerer als jenes und selbst bei 80° noch unveränderlich ist. Nach Hittorf entsteht bei niedriger Temperatur (210° bis 220°) nicht krystallisirtes, sondern amorphes Arsen, es ist weniger leicht oxydirbar als das in höherer Temperatur sich bildende krystallisirte und leichter als dieses. Bei Erhitzung auf 360° wandelt sich das amorphe in das krystallisirte um.

Bettendorf hatte vier verschiedene Modifikationen unterschieden. Nach Engel (1883) reduciren sie sich indess auf die genannten zwei. Scheidet sich das Arsen unter 360° ab, so ist es stets amorph, dunkelbraun oder schwarz und besitzt das spezifische Gewicht 4,6—4,7. Wird es aber über 360° erhitzt, so verwandelt es sich in eine andere stahlgraue Modifikation von der Dichte 5,7. Nach späteren Bestimmungen findet schon bei 310° Umwandlung statt, doch nur langsam. Die Krystalle der krystallisirten Modifikation sind isomorph mit denen des rothen Phosphors.

d) Verwitterung.

Wenn ein fester Körper sich in gasförmige Produkte auflösen kann, so lässt sich erwarten, dass auch der Fall möglich sein wird, dass nicht allein gasförmige Zersetzungsprodukte, sondern neben diesen auch feste oder flüssige auftreten. Man könnte sich dann den Vorgang so denken, dass der feste Körper zunächst oberflächlich verdampft, der gebildete Dampf aber sofort nach seiner Entstehung zerfällt und einen festen oder flüssigen Niederschlag ausscheidet, der sich nun auf der Oberfläche des Körpers anhäuft.

Das Brennen von Kalk und Gyps, das Zerfallen von Soda und Alaun sind alt- und allbekannte hierher gehörige Beispiele. Frankenheim bemerkt darüber:

»Das Verwittern der Krystalle ist ein Prozess, welcher der Umwandlung durch Allotropie sehr ähnlich ist. Es tritt ein, wenn ein fester Körper einen flüssigen oder gasförmigen Bestandtheil verliert, ein Salz z. B. einen Theil seines Hydratwassers. Nun ist wahrscheinlich eine jede Hydratstufe an eine gewisse Temperatur gebunden, in niedrigen Temperaturen bindet das Salz eine größere Menge Wassers, in höheren eine kleinere oder wird ganz wasserfrei. Aber diese Grenze ist nicht so scharf, dass sie nicht überschritten werden könnte, und zwar erhält sich nicht nur die wasserärmere in niederer Temperatur, sondern auch die wasserreichere in einer höheren als die normale ist.« (Z. B. $NaCl + H_2O$, siehe I. pag. 536.)

Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinungen wurde erst durch Deville's Entdeckungen auf dem Gebiete der Dissociation angeregt.

1) Kohlensaurer Kalk. — Debray (1867) erhitzte Stücke von Doppelspath in Platinumhüllung in einem Glasrohr oder Porzellanrohr, das mit Quecksilberluftpumpe und Manometer in Verbindung gesetzt war. Bei 440° (Schwefeldampf) war die Dissociation noch unmerklich, bei 860° (Cadmiumdampf) trat sie dagegen bereits sehr merklich hervor, die Dissociationsspannung betrug 85 mm und kehrte regelmäßig wieder auf diesen Werth zurück, selbst wenn ein Theil des Gases durch Auspumpen entfernt wurde. Bei 1040° (Zinkdampf) betrug die Tension bereits 510—520 mm. Auspumpen von Gas oder Einbringen von Aetzkalk war ohne Einfluss auf deren Größe. Ließ man den Apparat wieder abkühlen, so stellten sich die geringeren Tensionen und schließlich das Vacuum wieder her, doch nur dann, wenn die Abkühlung sehr langsam erfolgte. Der trockene Aetzkalk kann also die Kohlensäure nur schwer wieder aufnehmen.

Lamy versuchte auf Grund der constanten Dissociationsspannung des Kalkcarbonats ein Pyrometer herzustellen, indess nicht mit dem gewünschten Erfolg, da die Zeitdauer der Rückbildung für diesen Zweck zu beträchtlich ist und auch der Zutritt des Gases zur festen Substanz nur bei genügend großer Oberfläche genügend sicher ist. Auch Weinhold erhielt deshalb mit diesem Apparate nur schwankende Resultate.

2) Chlorsilberammoniak. — Chlorsilber bildet mit Ammoniak zwei verschieden zusammengesetzte Verbindungen, welche bereits von Isambert (1867) beobachtet und hinsichtlich der Dissociationserscheinungen studirt wurden. Besonders sorgfältige Untersuchungen darüber hat Horstmann (1876) ausgeführt, deren Ergebnisse ich nachstehend größtentheils wörtlich folgen lasse.

Bezüglich der Versuchsmethode sei nur bemerkt, dass sich das Chlorsilber in einem mit Manometer und Quecksilberluftpumpe verbundenen Glaskölbchen befand, welches ausserdem mit einem zweiten Kölbchen verbunden werden konnte, in welchem durch Erhitzen von Chlorsilberammoniak Ammoniak entwickelt und in gewünschter Menge zu dem Chlorsilber im ersten Kölbchen zugelassen werden konnte.

»Lässt man zu der theilweise zersetzten Verbindung NH_3 hinzutreten, so wird dasselbe absorbirt und der erhöhte Druck sinkt dadurch wieder; pumpt man NH_3 aus, so steigt der erniedrigte Druck durch fortschreitende Zersetzung; und sinkend wie steigend nähert sich das Quecksilber demselben Stande, welcher offenbar den Gleichgewichtsdruck angiebt, derselbe wird auf solche Weise in gewisse Grenzen eingeschlossen. Bis derselbe Stand von beiden Seiten wirklich erreicht wird, vergeht

sehr lange Zeit, da die Bewegung des Quecksilbers immer langsamer wird, jemehr es sich demselben nähert.

»Um Absorption und Zersetzung zu beschleunigen, habe ich eine verhältnismäßig große Menge (24,5 g) *Ag Cl* angewendet und dasselbe, wie Isambert, nur getrocknet, nicht geschmolzen. In die compakten Massen geschmolzener Substanzen dringt nach verschiedenen Beobachtungen*) das Gas nur äußerst langsam und unvollständig ein.

»Macht man die willkürlichen Druckänderungen des NH_3 möglichst klein, so können die Grenzen, in welche der Gleichgewichtsdruck auf die angegebene Weise eingeschlossen wird, soweit zusammengerückt werden, dass ihr Abstand nicht mehr beträgt, als die möglichen Beobachtungsfehler. Der Gleichgewichtsdruck selbst ist dadurch leicht zu ermitteln, wenigstens für die Temperatur des Laboratoriums.

»Wenn die Temperatur des Wasserbades mit dem Chlorsilberammoniak erhöht wird, sieht man bald den Druck des NH_3 steigen, bei der Abkühlung wieder sinken. Aber es ist klar, dass der wirklich beobachtete Druck stets hinter der Gleichgewichtsspannung zurückbleiben wird, welche der augenblicklichen Temperatur des Wasserbades entspricht, so lange sich die letztere ändert, einmal wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases und des lockeren Chlorsilbers, zweitens wegen der Langsamkeit, mit welcher sich, wie erwähnt, das den Umständen entsprechende Gleichgewicht herstellt. Die beobachtete NH_3-Spannung wird bei steigender Temperatur zu klein, bei fallender zu groß und für gleiche Temperatur während des Steigens und Fallens ganz verschieden sein. Man kann dies leicht dadurch nachweisen, dass man die Erwärmung plötzlich unterbricht und abkühlen lässt. Das Maximum des Druckes tritt dann immer erst nach einiger Zeit ein, nachdem die Temperatur ihr Maximum bereits überschritten hat und sinkt. Bei einem Versuch, bei welchem absichtlich hoch und rasch erhitzt wurde, um jenen Umstand in die Augen springen zu lassen, war der Druck anfangs 258 mm bei 55°,6 C. und nach 8 Minuten 370 mm bei 60,0°, wo die Erwärmung unterbrochen wurde. Das Maximum des Drucks trat erst nach 20 Minuten ein mit 448 mm bei 55,2°. Aber auch wenn sich niedrige Temperaturen mit großer Langsamkeit ändern (um 1° in 10 Minuten), zeigt sich dieselbe Erscheinung noch ganz deutlich.«

Um nun die Existenz der beiden Ammoniakverbindungen nachzuweisen, verfuhr Horstmann in folgender Weise: »In dem Ammoniakreservoir war das Chlorsilber mit Ammoniak gesättigt und es herrschte darüber die größere Spannung, welche der zweiten Verbindungsstufe (*Ag Cl*, NH_3) entspricht. Wenn ich den Glashahn öffnete, stellte sich in dem Apparate ein NH_3-Druck her, der immer etwas kleiner war, als

*) »Vergl. Gmelin, Handbuch. 5. Aufl. **3,** 629.«

in dem Reservoir, und es konnte sich deshalb, die Richtigkeit der Isambert'schen Beobachtungen vorausgesetzt, nur die erste Verbindungsstufe ($2 AgCl, 3 NH_3$) mit der kleineren NH_3-Spannung bilden, so lange Apparat und Reservoir die gleiche Temperatur des Laboratoriums hatten. So lange nun in dem Apparat nach dem Schließen des Hahnes eine Abnahme des Druckes durch Absorption zu beobachten war, wurde immer wieder die Communikation mit dem Reservoir hergestellt, nachdem von Zeit zu Zeit bei verschiedenen Sättigungsgraden in der beschriebenen Weise für verschiedene Temperaturgrenzwerthe die Gleichgewichtsdrucke bestimmt worden waren. Als keine Absorption mehr eintrat, wurde der Druck des NH_3 in dem Apparat durch Erwärmen des Reservoirs entsprechend höher gehalten, um auf dieselbe Art die Bildung der zweiten Verbindungsstufe bis zur vollen Sättigung und den entsprechenden Gleichgewichtsdruck beobachten zu können. In einer dritten und vierten Versuchsperiode endlich wurde das NH_3 der beiden Verbindungsstufen allmählich durch Auspumpen entfernt und dabei eine zweite Reihe von Grenzwerthen der Gleichgewichtsspannungen für verschiedene Sättigungsgrade und Temperaturen ermittelt. . . .

»Besondere Aufmerksamkeit habe ich noch den Erscheinungen beim Uebergang von der einen zur andern Verbindungsstufe gewidmet, um zu ermitteln, ob sich dabei der Gleichgewichtsdruck plötzlich oder allmählich ändert. Ich habe das Ammoniak aus der völlig gesättigten Chlorsilberverbindung in 225 Portionen entfernt, von welchen auf jede der beiden Verbindungsstufen etwa die Hälfte kam. Es stimmte dies mit den Angaben von Isambert über die Zusammensetzung und mit den Formeln $2 AgCl_3 NH_3$ und $AgCl 3 NH_3$ so genau, als ich erwarten durfte, da ich auf diesen Punkt kein besonderes Gewicht legen konnte. Bei dem fraglichen Uebergang reichte nun die Entfernung von etwa $1\frac{1}{2}$ solcher Portionen hin, um den Druck etwa 500 mm, die Differenz der beiden Gleichgewichtsspannungen, zu erhöhen. Dieselbe Gasmenge würde nach dem Inhalt des Apparates ungefähr dieselbe Druckdifferenz in Folge des Mariotte'schen Gesetzes hervorgebracht haben. Es war also kein allmählicher Uebergang zu bemerken.

»Eine auffallende Beobachtung bei dem umgekehrten Versuch, bei dem Uebergang von der ersten zur zweiten Verbindungsstufe durch Zulassen von NH_3 bestätigt in gewisser Hinsicht jenes Resultat. Man kann nämlich den Druck über der völlig gesättigten ersten Verbindungsstufe steigern bis über den Gleichgewichtsdruck für die zweite Stufe hinaus, ohne dass sofort bemerkbare Absorption eintritt. Der Druck beginnt um so schneller zu sinken, je mehr er die Gleichgewichtsspannung übersteigt. Ein Ueberdruck von einigen Centimetern jedoch bleibt manchmal 5 bis 10 Minuten und mehr unverändert, während nach begonnener

Bildung der zweiten Verbindung bei demselben Ueberdruck das Quecksilber rasche Absorption anzeigt. Es wurde z. B. bei einem Versuche das Quecksilber im innern Schenkel des Manometers durch NH_3-Zulassen rasch auf 682 herabgedrückt, nachdem längere Zeit in dem Apparat ein Druck geherrscht hatte, wenig größer als die Gleichgewichtsspannung für die erste Verbindung. Für den Gleichgewichtsdruck der zweiten Verbindung hätte das Quecksilber etwa bei dem Theilstrich 720 stehen müssen (der Druck war ca. 80 mm zu groß), aber noch nach 4 Minuten war der Stand 682,0, nach 14 Minuten 691,0, und jetzt erst begann raschere Bewegung. Das Quecksilber wurde aber sofort wieder herabgedrückt auf 681,0 und stand nach 4 Minuten 692,0, d. h. höher als nach 14 Minuten nach dem ersten Versuch. Die fertig gebildete Verbindung begünstigt offenbar die Neubildung, ähnlich wie ein Krystall in Lösung die Krystallisation begünstigt.«

Quecksilberchlorürammoniak gibt nach Isambert Resultate, wie Chlorsilberammoniak, welche noch einfacher sind, insofern das $Hg_2\,Cl_2$ nur in einem Verhältnis sich mit NH_3 verbindet. Ganz analog verhalten sich ferner Jodcalciumammoniak, Chlorcalciumammoniak, Chlorzink- und Chlormagnesiumammoniak, Jod- und Chlorpalladiumammoniak.

Die Temperaturen, bei welchen die Dissociationsspannung = 760 mm wird, sind nach Isambert (1880) folgende:

für	$PdJ_2(NH_3)_2 + 2\,NH_3$	110°
-	$PdJ_2 + 2\,NH_3$	235°
-	$PdCl_2(NH_3)_2 + 2\,NH_3$	216°
-	$ZnCl_2(NH_3)_2 + 2\,NH_3$	89°
-	$MgCl_2(NH_3)_2 + 4\,NH_3$	142°
-	$CaCl_2 + (NH_3)_2$	180°.

3) Quecksilberoxyd. — Das erste Beispiel der Zersetzung einer chemischen Verbindung durch Wärme ist wohl jenes berühmte Experiment von Priestley*), durch welches er zeigte, dass Quecksilberkalk (Oxyd) im Brennpunkte eines kräftigen Hohlspiegels in Quecksilber und einen gasförmigen Körper (Sauerstoff) zerfällt.

Nach Myers beträgt die Dissociationsspannung bei 150° 2 mm, bei 350° 8 mm, bei 400° 16 mm, bei 560° 343 mm.

Nach Echols (1881) ist die Bildungstemperatur von Quecksilberoxyd (aus Hg und O) = 450°, die Zersetzungstemperatur = 630°.

4) Silberoxyd. — Nach Joulin ist die Tension bei 250° noch unter 15 mm. Nach Le Chatelier (1887) ist die Dissociationstension

*) Experiments and observations on different kinds of air, 1774—1777; deutsch von G. S. Flügel. Leipzig 1775.

des Silberoxyds bei 150°—200° ca. 1 Atmosphäre. Rasche Zersetzung findet erst zwischen 400° und 450° statt.

5) Iridiumoxyd zeigt nach Deville und Debray (1878) bei 822,8°, 1003,3°, 1112°, 1139° die Spannungen: 5 mm, 203,3 mm, 710,7 mm, 745,0 mm.

6) Mangancarbonat zersetzt sich nach den Beobachtungen von Joulin merklich bereits bei 70°. Bei 150° ist die Tension 215 mm, bei 300° ca. 2 Atmosphären. Beim Wiederabkühlen wurde die frei gewordene Kohlensäure nur schwierig wieder aufgenommen. Wurde rasch erhitzt, so ergaben sich größere Werthe der Tension.

7) Silbercarbonat. — Die Resultate waren sehr unregelmäßig. Bei 150° war die Tension 125 mm und beim Abkühlen wurde die Zersetzung kaum merklich rückgängig.

8) Bleicarbonat hatte bei 150° ca. 30 mm Spannung, bei 250° 75 mm, worauf dieselbe rasch anstieg und bei $2^1/_2$stündiger Erhitzung auf 300° ca. 2 Atmosphären betrug.

9) Baryumcarbonat. — Bei Glühhitze beträgt die Tension nach Isambert (1878) etwa 22 mm.

10) Natriumdicarbonat im trockenen Zustande erhitzt zeigt schon bei 25° bis 30° merkliche Zersetzung (Gautier 1876). 18 Stunden lang bei 100° bis 115° erhitzt, hatte es sich fast vollständig in neutrales Carbonat verwandelt.

Nach de Mondésir (1887) absorbirt völlig reines neutrales kohlensaures Natron Kohlensäure nur sehr langsam, wahrscheinlich überhaupt gar nicht. Sobald aber demselben etwas Bicarbonat beigemischt wird, erfolgt die Kohlensäureaufnahme sofort und zwar um so rascher, je größer die Menge des Bicarbonats.

11) Kaliumcarbonat zersetzte sich ebenso, doch wesentlich schwieriger.

12) Ammoniumcarbonat. — Nach Berthelot und André (1886) besitzt Ammoniumbicarbonat ($CO_2[NH_4 \cdot H]$) im trockenen Zustande gar keine Dissociationstension, diese wird erst durch Feuchtigkeit hervorgerufen.

13) Sulfate von Calcium, Baryum, Strontium und Blei. — Nach den Beobachtungen von Boussingault werden selbst die anscheinend so sehr beständigen Sulfate der alkalischen Erden schon bei relativ niedriger Temperatur durch Wärme zersetzt. Die Beobachtungen wurden allerdings nur im Platintiegel ausgeführt, wobei als Heizapparat ein Schlösing'scher Ofen oder eine gewöhnliche Gebläselampe diente. Schwefelsaurer Kalk war bereits in 5 bis 10 Minuten vollständig zersetzt, ebenso Magnesiumsulfat.

Schwefelsaurer Strontian erforderte etwas mehr Zeit und verflüchtigte

sich zum Theil. Schwefelsaurer Baryt verlor erst bei Eisenschmelzhitze alle Schwefelsäure und corrodirte das Platin. Bleisulfat zerfiel schon unter Eisenschmelzhitze vollkommen.

14) Jodtrichlorid auf 25° C. an freier Luft erhitzt schmilzt scheinbar, doch schmilzt in Wirklichkeit das durch Dissociation entstehende Monochlorid (Brenken 1875). In einer Chloratmosphäre tritt die Erscheinung nicht ein. Bei 67° ist die Dissociationstension 1 Atmosphäre. In einer zugeschmolzenen Röhre erfolgte die Zersetzung selbst bei 86° C. noch nicht. (Bestätigt durch Melikoff 1875.)

15) Kupferoxyd. — Debray und Joannis (1884) fanden, dass sich beim Erhitzen von schwarzem Kupferoxyd in geschlossenem Raume eine constante, mit der Temperatur steigende Dissociationsspannung herstellt, die sich aber vermindert, sobald das gebildete Kupferoxydul zum Schmelzen kommt. Die Verminderung erklärt sich in der Weise, dass der Sauerstoff sich zum Theil in der entstandenen Flüssigkeit auflöst. Beim Erstarren, wo dieser absorbirte Sauerstoff wieder frei wird, steigt deshalb der Druck plötzlich von 90 mm auf 250 mm.

16) Wasserhaltige Salze. — Bereits Debray (1868) fand, dass für die Verwitterung krystallwasserhaltiger Salze eine ganz ähnliche constante Maximaltension des entweichenden Wasserdampfes existirt, wie für die Kohlensäure bei Dissociation des kohlensauren Kalkes. Befindet sich die betreffende Substanz in einem abgeschlossenen Raume, so schreitet die Verwitterung nur so lange weiter, bis diese Maximaltension erreicht ist, und wenn alsdann das Volumen des Gefäßes vergrößert oder verkleinert wird, so zersetzt sich eine neue Quantität des Salzes, beziehungsweise wird so viel Wasserdampf wieder gebunden, bis die bestimmte Maximaltension erreicht ist. Selbstverständlich gilt dies nur so lange, als im ersten Falle noch unzersetztes, im andern noch entwässertes Salz in genügendem Ueberschuss, namentlich mit genügend großer Oberfläche vorhanden ist. Man beobachtet deshalb die constante Tension nur dann, wenn nicht zu wenig Salz angewandt wird und wenn es nicht in compakter Form, sondern als lockeres Pulver zur Anwendung kommt.

Später haben sich auch G. Wiedemann (1874), Precht und Kraut (1875), A. Naumann (1874), Pareau (1877), Müller-Erzbach (1884) und viele andere mit solchen Untersuchungen beschäftigt und die Resultate Debray's bestätigt.

Ganz analog verhalten sich auch die Verbindungen mit sogenanntem Krystallalkohol, Krystallbenzol, Krystallanilin u. s. w.

Bei Trinitrometakresol z. B. beobachtete ich Folgendes. Aus Benzol wird neben den Krystallen der reinen Substanz noch eine zweite intensiv gelb gefärbte Art nadelförmiger Krystalle erhalten, welche jeden-

falls aus einer Molekülverbindung der Substanz mit Benzol bestehen. Sie wachsen beträchtlich rascher, als die Krystalle der reinen Substanz und erscheinen deshalb, falls letztere büschelartig zusammenwachsen, als vorragende Stacheln. Nach dem Verdunsten des Benzols zerfallen diese benzolhaltigen Krystalle unter Abgabe ihres Krystallbenzols in Krystalle der reinen Verbindung. (O. L. 1882.)

Vermuthlich gehört hierher auch nachstehende Beobachtung von Schmidt (1847):

»Löst man frisch gefälltes Kalkoxalat in Salzsäure und überlässt diese Lösung der Verdunstung bei 30° bis 40° C., so sieht man große rhombische, dem Cholesterin täuschend ähnliche Tafeln von 79° 33′ (Mittel aus sechs Messungsreihen). Diese sind höchst wahrscheinlich ein saures Oxalat mit Wasser. Am Rande des Uhrglases, wo die weiße Salzmasse scheinbar trockene Krusten bildet, sieht man schöne Quadratoktaeder von ca. 119½° Polflächenneigung und deren Combinationen mit dem quadratischen Prisma. Sie bilden sich, indem eine der erwähnten Tafeln nach der andern plötzlich trüb, rissig wird und in einen Trümmerhaufen zahlreicher Quadratoktaeder zerfällt, die, anfangs in der Form des großen Afterkrystalls zusammenbleibend, durch vollkommenes Eintrocknen zerstreut werden. Diese Umwandlung erfolgt proportional dem Abdunsten der flüchtigen Säure; die erhaltenen Krystalle sind aber klein und meist durch Aggregation mehrerer Individuen trüb. Bringt man dagegen auf den dem Zerfallen nahen Krystall allmählich Wasser, so geschieht dieselbe Zersetzung langsamer, die Quadratoktaeder, in die jene großen rhombischen Tafeln zerfallen, sind größer; aus dem Rest der ursprünglichen Lösung krystallisiren unmittelbar sehr schöne Combinationen des Quadratoktaeders mit dem Prisma.«

v. Hauer bemerkt bezüglich der Verwitterung:

»Wie außerordentlich verschieden die chemische Attraktion ist, durch welche das Krystallwasser in verschiedenen krystallisirten Körpern gebunden wird, ergiebt sich z. B. aus dem Vergleiche des Verhaltens in dieser Hinsicht von Kalium-Nickelsulfat und dem höchsten Hydrate von arsensaurem Natron. Ersteres verliert, andauernd einer Temperatur von 100° ausgesetzt, nicht eine Spur von seinen sechs Molekülen Wasser; Krystalle des letzteren zerfallen dagegen schon bei 10° C. binnen weniger Stunden durch Verwitterung zu Pulver.

»Aus so rasch verwitternden Substanzen wie letztere ist die Wasserverdunstung scheinbar rapider, als sie von einer gleichen Menge freien Wassers bei gleich niedriger Temperatur stattfinden würde.«

Dass Körper von so nahe gleicher Cohäsion und sonstigen physikalischen Eigenschaften sich wesentlich verschieden verhalten bei der Verwitterung, stimmt recht gut zu der Ansicht, dass die Verwitterung nicht

in dem Herausreißen einzelner Theilchen entgegen der Cohäsion bestehe, sondern dass sich vielmehr ein complicirterer chemischer Prozess abspiele in der Weise, wie oben angegeben.

v. Hauer bemerkt ferner:

»Bezüglich der Veränderung, welche Krystalle durch die Verwitterung erleiden, sind zweierlei Modifikationen zu unterscheiden. Es giebt nämlich krystallisirte Verbindungen, die in Folge ihrer Wasserabgabe an die Luft den Connex ihrer kleinsten Thèilchen vollständig verlieren und daher zu einem Pulver zerfallen. Es ist die Mehrzahl verwitternder Substanzen, die sich in dieser Weise verhält.

»Dagegen zeigt sich aber bei einigen wenigen Verbindungen, dass sie auch nach Verlust ihres Wassers einen ziemlichen Grad von Consistenz beibehalten. Sie erscheinen als Metamorphosen nach Hydraten in Anhydride oder niedrigern Hydraten. Solche Krystalle bilden ein noch geeignetes Objekt für Beobachtungen, die sich auf die Gestalt beziehen, während natürlich die Durchsichtigkeit verloren geht. . . .

»Das Verwittern mancher Substanzen, das, wenn auch sehr allmählich, aber unfehlbar eintritt, im Falle sie den Einflüssen der Luft ausgesetzt bleiben, kann vollends verhindert werden, wenn sie unter gutem Verschluss aufbewahrt werden. Hierher gehören z. B. der gewöhnliche Kupfervitriol, Chromalaun, Natriumeisencyanür, Verbindungen, die der Luft exponirt, langsam, aber unausweichlich vollständig verwittern.

»Ich besitze Krystalle dieser Körper in meiner Sammlung unter hermetisch verschlossenen Glasglocken aufgestellt, die in den 10—12 Jahren seit ihrer Verwahrung nicht die geringste Veränderung zeigen. Krystalle, deren Substanz sehr rein dargestellt wurde und die langsam gewachsen sind, daher schön spiegelnde Flächen besitzen, widerstehen auffallend mehr der Verwitterung, als solche, die unter entgegengesetzten Umständen entstanden sind.« . . .

Um diese Krystallisationserscheinungen bei der Verwitterung zu erklären, muss die eingangs gegebene Theorie noch etwas modificirt werden.

Man kann sich denken, dass, wenn an einem Punkte eine kleine Quantität der Krystallsubstanz sich in dem umgebenden Gase löst, diese Lösung momentan zerfällt in ein Gemisch der Lösung von wasserfreier Substanz und von Wasserdampf, und dass ebenso momentan wieder Condensation stattfindet und zwar dicht an der Oberfläche des Krystalls, da die Materie bei der äußerst kurzen Dauer beider Prozesse nicht Zeit gefunden hat, sich merklich von der Krystalloberfläche zu entfernen. An dem betreffenden Punkte des Krystalls wird sich nun vielleicht nicht das feste Zersetzungsprodukt allein niederschlagen, sondern es wird gleichzeitig auch etwas Wasser verdichtet, vielleicht auch kann man annehmen, dass zur Einleitung des Prozesses ein kleines Wassertröpfchen,

welches eventuell auch ein Mutterlaugeneinschluss sein kann, eingeleitet werde. In der That scheinen ganz trockene Krystalle weniger leicht zu verwittern als solche, auf welchen sich Wassertröpfchen condensiren konnten und die Stellen, wo solche Tröpfchen auftreten, wären dann diejenigen, wo sich später die Verwitterungsfiguren zeigen.

Hierauf scheint eine Beobachtung von Faraday (1834) hinzuweisen. Es gelang ihm, mehrere leicht verwitternde Salze, wie kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natron unter einer schützenden Decke von Papier ohne Veränderung aufzubewahren. (Vergl. auch oben Ammoniumcarbonat, II. pag. 48.) Wurde aber ein solcher Krystall geritzt, wodurch wahrscheinlich kleine Flüssigkeitseinschlüsse bloßgelegt wurden, so begann an der geritzten Stelle die Verwitterung sehr bald und breitete sich von hier immer weiter aus. Möglicherweise ist auch die Berührung der Krystalle mit den Fingern nicht ganz ohne Einfluss, da diese den Poren der Haut entsprechend kleine Tröpfchen auf der Krystalloberfläche zurücklassen.

Ein solches Flüssigkeitströpfchen wird sich alsbald mit der Krystallsubstanz sättigen, theilweise verdampfen und wenn die äußeren Umstände günstig sind, Kryställchen der wasserfreien Substanz ausscheiden, welche nun ähnlich, wie früher (I. pag. 535) bei Salzlösungen besprochen, allmählich die in nächster Nähe befindliche wasserhaltige Substanz unter Vermittlung des Lösungsmittels aufzehren.

So wird sich der Verwitterungsfleck immer weiter ausbreiten, und da eben durch das Zerfallen der wasserhaltigen Verbindung der Wasserverlust der Lösung in Folge der Verdunstung immer wieder ersetzt wird, bis zur völligen Zerstörung der wasserfreien Substanz fortschreiten, ganz analog der früher besprochenen Umwandlung von glasiger arseniger Säure in porzellanartige (I. pag. 724), welcher Vorgang in der That auch äußerlich einer Verwitterung sehr ähnlich sieht. Da es sich also bei einer Verwitterung um eine Lösung handelt, so erscheint es nicht merkwürdig, dass die Form der Verwitterungsflecke, wie von Blasius (1885) nachgewiesen wurde, in vieler Hinsicht an die Aetzfiguren erinnert und keineswegs, wie von Pape (1865 und 1868) angenommen wurde, stets eine Ellipse ist, die sich aus einem »Verwitterungsellipsoid« ableiten lässt, in ähnlicher Weise, wie die optischen Eigenschaften eines Krystalls aus dem sogenannten Elasticitätsellipsoid.

Blasius selbst schreibt hierüber:

»Es ist schwer ... sich ein Urtheil über das wahre Wesen der Verwitterungsfiguren zu bilden, besonders wenn man noch bedenkt, dass eine wichtige Stütze der Pape'schen Theorie, nämlich das Zusammenfallen seiner chemischen Axen mit den thermischen Axen*), nach den

*) »Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur. S. 233.«

neuesten Ansichten über die Möglichkeit einer Verschiebung der letzteren mit der Temperatur sehr illusorisch werden kann. Die Schwierigkeit, sich für eine der gegebenen Theorien zu entscheiden, wird noch durch die folgenden Thatsachen vergrößert. Die beiden Vermuthungen von den Herren Schrauf*) und Exner**) bringen die Verwitterungsfiguren mit der Spaltbarkeit in Zusammenhang. Herr Schrauf wählt als Beispiel den Zinkvitriol. Die Verhältnisse sind hier sehr einfach, weil nur eine Spaltbarkeit vorhanden ist. Die langen Axen der Ellipsen sind auch in der That auf allen Flächen parallel den Combinationskanten mit der Spaltfläche. Aber auf der Spaltfläche selbst, die von keiner anderen Spaltfläche geschnitten wird und auf der nach der Theorie des Herrn Schrauf ein Kreis entstehen müsste, wurden von Herrn Pape Ellipsen beobachtet. Auch die Theorie des Herrn Exner verlangte hier Kreise. Ein anderes Beispiel, das für beide Theorien angeführt worden ist, spricht ebenfalls gegen beide. An den unterschwefelsauren Salzen von Blei, Calcium und Strontium ist keine Spaltbarkeit gefunden worden und nach den Beobachtungen von Herrn Pape war das Verwitterungsellipsoid für diese Salze eine Kugel, ganz wie es die Theorien von Schrauf und Exner verlangten. Nach den neueren eingehenderen Beobachtungen von Herrn Sohncke sind die Verwitterungsellipsoide abgeplattete oder verlängerte Rotationsellipsoide.

»Auch gegen die Richtigkeit der oben erwähnten Vermuthung von Herrn Sohncke, nach welcher ein Zusammenhang des Verwitterungsellipsoids mit dem Wärmeleitungsellipsoid besteht, liegen experimentelle Daten vor. An einer Fläche des Kupfervitriols haben die Axen, die zusammenfallen sollen, wie schon Herr Sohncke selbst erwähnt, eine Neigung von 21°, auf der Fläche der Hauptspaltbarkeit am Gyps beträgt der Winkel sogar noch mehr.«

Einige Beispiele, welche Blasius untersucht hat, sind:

1) Bittersalz. — »Die Verwitterung geschah in Exsiccatoren, meist mit wasserfreier Phosphorsäure und bei Temperaturen von 16°—19°C. und die Krystalle blieben $2^1/_2$—4 Stunden im Exsiccator. Die Figuren wurden beobachtet auf dem Prisma, auf der primären Pyramide und dem Brachypinakoid. . . .

»Zwei Kanten der Figur (auf dem Pinakoid) laufen den Prismenkanten parallel. Bei den anderen beiden Kanten lässt sich schwer sagen, ob die Abweichungen, die sie häufig von einer senkrechten Lage gegen die ersteren zeigen, bei den besseren Figuren in einem Zusammenhange mit der sphenoidischen Hemiedrie stehen oder nur Unregelmäßigkeiten

*) »Schrauf, Physikalische Mineralogie, 2, 53.«

**) »Exner, Untersuchungen über die Härte an Krystallflächen. Wien 1873, S. 162.«

sind. Anders verhält es sich mit den Figuren auf dem Prisma, die, wenn sie bei den erwähnten Versuchsbedingungen entstanden sind, was die Deutlichkeit des Umrisses anbetrifft, weit hinter jenen zurückstehen. Man erkennt an ihnen, dass sie, wenn man die Prismenkante vertikal stellt, rechts und links nicht ganz symmetrisch sind. Achtet man auf eine bestimmte ausgezeichnete Richtung der Figur, was trotz des schlechten Umrisses derselben wohl immer mit einiger Uebung gelingt, so findet man, dass diese Richtung auf allen vier Prismenflächen im gleichen Sinne zu den Prismenkanten geneigt ist. Entweder die erwähnte Richtung läuft auf allen Prismenflächen, wenn man die eine nach der andern in das Gesichtsfeld bringt, von oben rechts nach unten links, oder sie läuft auf allen Prismenflächen von unten rechts nach oben links. In Folge dessen hat die Figur auf parallelen Flächen nicht einen parallelen Umriss, was ihrem Zusammenhange mit dem Verwitterungsellipsoid überhaupt widerspricht, weil ja sonst eine Fläche verschiedene Schnitte mit dem betreffenden Ellipsoid haben müsste. Ebensowenig können wir die erwähnte Eigenthümlichkeit der Figuren durch Spaltbarkeit oder durch Härtefiguren erklären, da für diese Parallelität entsprechender Richtungen der Figuren auf parallelen Krystallflächen folgt. Es ergiebt sich also, dass die Hemiedrie unseres Salzes auf die Ausbildung der Verwitterungsfiguren einen Einfluss ausübt; und daraus folgt weiter, dass das Auftreten der einen oder anderen Form einer hemiedrischen Fläche am Krystall mit dem Sinne der Neigung besonderer Richtungen an den Flecken zu den Krystallkanten in Beziehung stehen muss. Die Versuche haben dies auch bestätigt, derart, dass es mir möglich war, aus einer mikroskopischen Beobachtung der Flecken einen Rückschluss zu machen auf die Flächen der Pyramide, die am Krystall ausgebildet waren. In allen Fällen, wo eine Controle dieses Schlusses möglich war, erwies er sich als richtig.«

2) Eisenvitriol. — »Das Ellipsoid, das Herr Pape auf zahlreiche Beobachtungen hin für den Eisenvitriol als Verwitterungsellipsoid annimmt, hat zur einen Symmetrieebene die Fläche $+P\infty$. Senkrecht zu dieser Fläche ist die kürzeste Axe des Ellipsoides gelegen, während die beiden anderen Axen so liegen, dass die eine in der Symmetrieebene des Krystalls liegt, die andere dazu senkrecht steht. Bei einer Verwitterung des Eisenvitriols in den Exsiccatoren zeigt sich nun ein ganz merkwürdiges Verhalten. Je nach der wasserentziehenden Fähigkeit der angewandten Trockensubstanz werden die Figuren verschieden. Bei ganz langsamer Einwirkung, so dass der Krystall etwa nach 8—12 Stunden untersucht wird, gelingt es, die vorzüglichsten elliptisch aussehenden Figuren zu erzielen, die im Ganzen (auf eine genauere, messende Untersuchung habe ich mich nicht eingelassen) die Lage zu haben

scheinen, wie sie der Theorie des Herrn Pape entspricht. Bei Anwendung von kräftigeren Exsiccatoren, mit entweder stärkerer Schwefelsäure als bei den erwähnten Versuchen oder von wasserfreier Phosphorsäure, erhält man andere Erscheinungen, die jenen oft an Schönheit nicht nachstehen. Nach Ablauf von einigen Stunden ist die ganze Oberfläche des Krystalls von Trübung überzogen. Unter dem Mikroskop betrachtet, löst sich diese in eine große Anzahl von ganz regelmäßigen Flecken auf.

»Auf der Basis sind die Figuren am schönsten, und zwar sind es kleine gleichschenklige Dreiecke, deren Basis senkrecht zur Symmetrieebene liegt, und die ihre Spitze bei der gewöhnlichen Stellung des Krystalls nach hinten kehren. Der Winkel an der Spitze ist nicht immer vollkommen der gleiche, häufig ist er größer als ein rechter Winkel und in den meisten Fällen fand ich ihn größer, als den spitzen Winkel, den die Combinationskanten der Basis mit den beiden Prismenflächen einschließen, so dass die den Winkel an der Verwitterungsfigur einschließenden Schenkel nicht jenen Combinationskanten parallel laufen. Auf den meisten anderen Flächen erhält man einfach Striche. . . .

»Die Beobachtungen lassen sich erklären durch die Annahme, dass die Verwitterung auf den drei Flächen $0P$, $-\bar{P}\infty$ und $-\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ sich hauptsächlich in Schichten parallel der Fläche $+\bar{P}\infty$ ausbreitet und dass der Umriss einer solchen verwitterten Schicht ein gleichschenkliges Dreieck vorstellt, dessen Basis in der Fläche liegt, von der die Verwitterung ausgeht und dessen Spitze, im Innern des Krystalls, auf verschiedenen Seiten der Basis liegen kann, wenn wir den ganzen Krystall, also das Dreieck, von verschiedenen Seiten betrachten. . . .

»Es ist noch zu erwähnen, dass man zuweilen bei mikroskopischer Beobachtung des Krystalls auf der Basis Risse findet, die senkrecht zur Symmetrieebene laufen. Dafür, dass diese der Grund der Erscheinungen nicht sind, sprechen Experimente, bei denen sich die geringe Zahl oder eine Abwesenheit solcher Risse herausstellte, während nach der Verwitterung sehr zahlreiche Dreiecke zu sehen waren. Auch Spaltflächen zeigten die Dreiecke sehr schön; doch lässt sich hier erkennen, was ich bei anderen Zersetzungsfiguren zuweilen bemerkte, nämlich, dass die Zahl der Figuren auf einer durch Spaltung oder Absprengen entstandenen Fläche geringer ist, als auf einer natürlichen Fläche. Im Uebrigen ist es schwer, durch Politur Flächen zu erhalten, die sich so widerstandsfähig gegen Zersetzung verhalten, wie die natürlichen Flächen. Diese Thatsache war mir besonders bei der Untersuchung der Zersetzungsfiguren am Chromalaun hinderlich, bei dem sich ebenfalls die durch Absprengen erhaltenen, zwar gekrümmten, aber glatten Flächen am wenigsten angegriffen zeigten, die natürlichen Flächen mehr angegriffen

wurden, und endlich die durch Politur erhaltenen am meisten zersetzt wurden, aber die schlechtesten Figuren lieferten.«

3) Gyps. — »Die Axen der Ellipsen, die Herr Pape fand, stimmten mit einer, bei Berücksichtigung der Schwierigkeit solcher Messungen überraschenden Genauigkeit mit den von Neumann (1833) gefundenen Hauptausdehnungsrichtungen überein. Vor einiger Zeit veröffentlichte nun Herr Weiß (1877) einige Beobachtungen über eine Aetzfigur am Gyps, die sehr beachtenswerth sind. Ein Gypsblättchen wurde erhitzt und es zeigten sich bei nachheriger mikroskopischer Betrachtung eine große Anzahl von regelmäßigen Figuren. Ihr Umriss war nahezu quadratisch und ihr Inneres war durch verschiedene ganz regelmäßige Systeme von Rissen durchsetzt. Ob die Weiß'sche Aetzfigur früher schon bekannt war, ist fraglich. Talbot (1834) beschreibt Versuche an Glimmer und Talk, die ein ganz ähnliches Resultat gaben, und Frankenheim (1835) erwähnt diese Versuche, indem er an Stelle von Talk Gyps setzt. Es ist möglich, dass diese Aenderung kein Versehen Frankenheim's war. Uebrigens fasst Frankenheim den Vorgang anders auf, er hält die Risse für Beweise von Absonderungen. Die Figur, um die es sich bei den Versuchen des Herrn Weiß handelt, scheint dieselbe zu sein, die auch von Herrn Hammerschmidt selbständig entdeckt worden ist. Die Versuchsanordnung, die Herr Weiß zur Darstellung der Figuren anwandte, ist sehr einfach. Man erhält aber die Figuren sehr leicht, indem man entweder das Gypsblättchen direkt über der Flamme erhitzt oder auf eine Messerklinge legt, die man von einer anderen Stelle erhitzt. So gelingt es, die Figuren groß und schön herzustellen. . . .

»Es fragt sich nun, wie verhält es sich mit dem Zusammenhange dieser Figuren mit der Ellipse, die Herr Pape fand. Herr Pape nahm zu seinen Beobachtungen Spaltflächen, da die natürlichen Flächen weniger gute, wenn überhaupt isolirte Figuren ergaben. Nun hat Herr Pape seine Figuren bei etwas unter 100° C. erhalten und zwar an Krystallen von Walle bei Celle, während Herr Beckenkamp (1882) bei seinen Beobachtungen über Ausdehnung des Gypses durch wiederholte anhaltende Erhitzung auf 120° nur Spuren von Verwitterung erhielt. Schon diese Angaben können beweisen, dass auf die Versuchsbedingungen sehr viel ankommt. Es gelang mir gar nicht, die Pape-schen Figuren herzustellen. Da ich es für möglich hielt, dass mein Versuchsmaterial daran schuld sei, indem mir Gyps von Walle nicht zu Gebote stand, erbat ich mir solchen von Herrn Thülke in Walle. Derselbe hatte die Güte, mir eine Anzahl von Krystallen zu schicken, für die ich ihm sehr dankbar bin. Ich erkannte, dass die Spaltstücke von diesen sich durchaus ähnlich Spaltstücken von anderen Gypsen (Bex,

Montmartre, Chalouf, Schöppenstedt u. s. w.) verhielten. Ma findet Figuren, die für eine bestimmte Versuchsanordnung, Temperatur u. s. w. auf den Spaltstücken der verschiedenen Fundorte übereinstimmen, die sich aber bei Veränderungen der Versuchsanordnung als so mannichfaltig erweisen, dass ich von einer eingehenden Beschreibung absehen muss. Meine Versuche wurden angestellt bei Temperaturen von 100° bis 130°, unter den verschiedensten sonstigen Bedingungen, indem der Krystall zuweilen im Luftbade aufgehängt, zuweilen auf eine mehr oder weniger wärmeleitende Unterlage gelegt, zuweilen in einem Glasgefäß in ein Oelbad gebracht wurde. Endlich habe ich auch zahlreiche Versuche gemacht, bei denen der Gyps in Exsiccatoren mit wasserfreier Phosphorsäure bei viel niedrigeren Temperaturen und langsamerer Einwirkung der Verwitterung ausgesetzt wurde. Das Resultat aller dieser Versuche ist nun folgendes: Bei der Verwitterung des Gypses bei verschiedener Versuchsanordnung lassen sich die allerverschiedensten Figuren beobachten. Einige davon sind rundlich, andere haben einen deutlich eckigen Umriss.«

Dass die Verwitterungsfiguren den Aetzfiguren nicht vollkommen gleich sind, sondern, wie aus obigen Beobachtungen zu ersehen, etwa als abgerundete Aetzfiguren zu betrachten sind, erklärt sich leicht daraus, dass die Verwitterung, obschon mit einem Lösungsvorgang verbunden, doch wesentlich komplicirter ist, als die früher betrachteten Vorgänge. Wäre z. B. keine Tendenz zur Bildung von Aetzfiguren vorhanden, so würde deshalb die Verwitterungsfigur muthmaßlich wegen der Verschiedenheit der Capillaritätskonstante der Krystalloberfläche nach verschiedenen Richtungen doch kein Kreis werden, weil die Flüssigkeit dementsprechend das Bestreben hat, sich auf der Krystalloberfläche verschieden weit auszubreiten. Auch die Anhäufung des Verwitterungsproduktes wird möglicherweise durch ihre Capillarwirkung die Form der Figuren beeinflussen.

Interessant sind Beobachtungen von v. Hauer über die Verwitterung von Mischkrystallen. Es wurde bereits früher bemerkt, dass Mischkrystalle im Allgemeinen schwerer löslich sind als ihre Componenten, so dass sich beim Zusammengießen der gesättigten Lösungen der letzteren ein Niederschlag von Mischkrystallen bildet. Dem entsprechend findet auch die Verwitterung von Mischkrystallen wesentlich schwieriger statt, als die der Componenten. v. Hauer's eigene Worte sind:

»Krystalle von unterschwefelsaurem Bleioxyd, die unaufhaltsam verwittern, können hierin verhindert werden, wenn man sie aus einer Lösung entstehen lässt, welcher etwas von den damit isomorphen Verbindungen von Kalk oder Strontian beigemengt wurde. Der ungemein rasch verwitternde Eisenalaun wird durch eine Beimischung von etwas

Thonerdealaun zu seiner Lösung so weit beständig gemacht, dass die Krystalle unter Verschluss gebracht, sich unversehrt erhalten.

»Die ausgezeichnet schönen Krystalle von ameisensaurem Kupferoxyd unterliegen wegen ihrer hochgradigen Verwitterbarkeit einem äußerst raschen Verfalle. Selbst unter hermetischem Verschluss zerfallen sie zu einem weißen Pulver.

»Durch Beimengung von etwas ameisensaurem Baryt und Strontian, welche in variablen Mengen mit ameisensaurem Kupferoxyd krystallisiren, ohne dessen Krystallgestalt, ja ohne bei untergeordneter quantitativer Beimengung selbst den Habitus der Krystalle im Geringsten zu ändern, erhält man letztere ebenfalls so beständig, dass sie unter Verschluss unveränderlich bleiben.«

Nach den Sätzen der Thermodynamik muss eine einfache Beziehung zwischen der Maximaltension F der Dämpfe und der Bindungswärme Q des Hydratwassers bestehen, nämlich $\frac{d \log F}{dT} = \frac{Q}{2T^2}$, so dass es möglich ist, aus Bestimmungen über die Dampftension die Wärmetönung zu berechnen. Aeltere Versuche in dieser Richtung (Horstmann (1872) und Pfaundler (1871)) ergaben wenig befriedigende Resultate. Ueberraschende Uebereinstimmung der berechneten mit den direkt beobachteten Werthen erzielte dagegen in neuester Zeit Frowein (1887), indem er sich dabei eines mit Olivenöl (statt Quecksilber) gefüllten Differentialtensimeters bediente, durch welchen die Spannung des Krystallwassers mit der Spannung von Schwefelsäure verglichen wurde.

Besonders merkwürdig sind die bei Zinksulfat erzielten Resultate insofern mit einem Apparate, welcher Salz mit weniger als 6 aq enthielt, die Wärmetönung 2280 erhalten wurde, in einem andern, Salz mit etwas mehr als 6 aq enthaltenden, dagegen 3440. Thomson hatte durch direkte Bestimmung gefunden für $ZnSO_4 + 6$ aq 2178 Cal., für $ZnSO_4 + 7$ aq dagegen 3417 Cal.

Spencer U. Pickering und Sanford erklären die Unregelmäßigkeiten, welche bei Bestimmung des Krystallwassergehaltes gewöhnlich gefunden werden, durch mechanische Wassereinschlüsse. So konnten sie z. B. nachweisen, dass Chlornatrium beim Trocknen über Schwefelsäure noch 0,73 % Wasser zurückhält, nach dem Trocknen bei 200° noch 0,66 %.

Vielleicht könnte man durch Tensionsbestimmungen wie bei Zinksulfat zu einer zuverlässigeren Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers gelangen.

Nach Müller-Erzbach lässt sich die Dampftension in einfacher Weise durch Messung der Verwitterungsgeschwindigkeit bestimmen. R. Schulze (1887) war indess nicht im Stande, nach dieser Methode constante Resultate zu erzielen.

e) Feste Explosivkörper.

Eine eigenartige Zersetzung fester Körper in gasförmige (oder wenigstens zum Theil gasförmige) Produkte stellt die Detonation von Explosivstoffen dar. Es handelt sich dabei um nicht umkehrbare Umsetzungen, welche zu den oben betrachteten umkehrbaren etwa in demselben Verhältnis stehen, wie die Erscheinungen der Monotropie zu denen der Enantiotropie.

Die eigenartigen Erscheinungen bei der Explosion dieser Körper erklären sich nach den bereits bei explosiblen Gasgemischen erörterten Prinzipien. Dass Schießpulver im Vacuum nicht explodirt, wurde bereits von Papacino d'Antonio (1765) erwähnt, später von Munke (1817), Hearder und Bianchi (1862) bestätigt, und Heeren (1866) fand die gleiche auffallende Erscheinung auch bei andern, selbst den heftigsten Explosivstoffen.

Dadurch, dass man den Explosivstoff zuvor möglichst hoch erwärmt und dann etwa durch Berühren mit einem glühenden Platindraht Entzündung einleitet, können auch im Vacuum Detonationen erhalten werden. Nach v. Schrötter findet die Explosion auch statt, wenn zur Erhitzung eine Spirituslampe dient. Ebenso wirkt auch unter gewöhnlichen Umständen Erwärmung günstig auf die Explosibilität.

Hieraus kann man schließen, dass die Bedingung der Detonation die Erreichung einer genügend hohen Temperatur ist. Geschieht die Entzündung im Vacuum, wenn auch mittelst eines Körpers, dessen Temperatur die »Detonationstemperatur«, wie sie der Kürze halber genannt werden mag, bedeutend übersteigt, so kann dennoch eine Explosion nicht eintreten, da nur eine äußerst dünne Schicht an der Oberfläche des Explosivkörpers, da, wo derselbe durch den Zünder berührt wird, die Temperatur wirklich annimmt. Wird nun auch durch die immer weiter um sich greifende Verbrennung viel Wärme neu entwickelt, so kann dennoch die Detonationstemperatur nicht erreicht werden, da durch die im Vacuum fast ungehinderte Expansion der Verbrennungsgase die Wärme großentheils verbraucht wird. Nur dann, wenn schon zuvor der Körper genügend erwärmt war, mag es vorkommen, dass der Wärmeverlust nicht zureicht, die Detonation zu hindern*). Hierauf beruht es auch, dass sogar ein bereits in Detonation begriffenes Pulverkorn noch erhalten bleiben kann, wenn es nur hinreichend schnell abgekühlt und

*) Nach den Versuchen von Karolyi (1863), Berthelot und Abel (1870) bilden sich bei dem langsamen Abbrennen zum Theil wesentlich andere Zersetzungsprodukte, als bei plötzlicher Detonation.

dem die Expansion der Verbrennungsgase hindernden hohen Druck entzogen wird.

Die Fig. 384 zeigt nach Daubrée ein nur zum Theil verbranntes Korn von Schießpulver, wie solche z. B. beim Abfeuern von Geschützen vor der Mündung zuweilen niederfallen, die Oberfläche ist mit kleinen Näpfchen bedeckt. Aehnliche Bildungen erhielt Daubrée, als er ein großes Pulverkorn im luftleeren Raume durch einen galvanisch erhitzten Platindraht langsam zur Verbrennung brachte, »wobei sich an seiner Oberfläche kräftige Gasbewegungen mit undurchsichtigen grauen Wirbeln zeigten. Obwohl im luftleeren Raume, müssen die Gase im Augenblick ihrer Entstehung doch einen beträchtlichen Druck auf das glühende Pulverkorn ausüben.«



Fig. 384.

Bei explosiven Gasgemischen ist die durch die Explosion erzeugte Wärme zwar in den meisten Fällen sehr beträchtlich, die Volumänderung, insoweit sie nur durch den chemischen Vorgang, nicht durch die Temperaturerhöhung bedingt ist, gering. In Folge dessen sind die erreichbaren Druckmaxima ebenfalls nur klein, z. B. (nach Bunsen 1867) für Wasserstoffknallgas 9,7 Atmosphären und für Kohlenoxydknallgas 10,3 Atmosphären und man kann mit explosibeln Gasen nicht dieselbe Wirkung wie mit festen Sprengkörpern erzielen.

Einige Beispiele fester Sprengstoffe sind:

1) Schwarzpulver. — Nach R. Bunsen und L. Schischkoff (1854) bestehen die meisten gewöhnlichen Pulversorten ungefähr aus 2 Mol. Salpeter, 1 Mol. Schwefel und 3 Mol. Kohle (74,8 % KNO_3; 11,8 % S und 13,3 % C). Die Explosion soll nach der Formel: $3\,C + S + 2\,KNO_3 = 3\,CO_2 + N_2 + K_2S$ stattfinden, was indess durch die Versuche nicht bestätigt wird. Es zeigt sich insbesondere, dass die Reaktion je nach Temperatur und Druck in verschiedener Weise verläuft.

Von besonderem Interesse sind die Versuche von Noble und Abel*).

*) Researches on explosives und on fired gunpowder, Phil. Trans. **165**, 49—155 (1875).

Der verwendete Apparat ist in Fig. 385 dargestellt. In einem sehr widerstandsfähigen Stahlblock befindet sich die zu untersuchende Pulver-

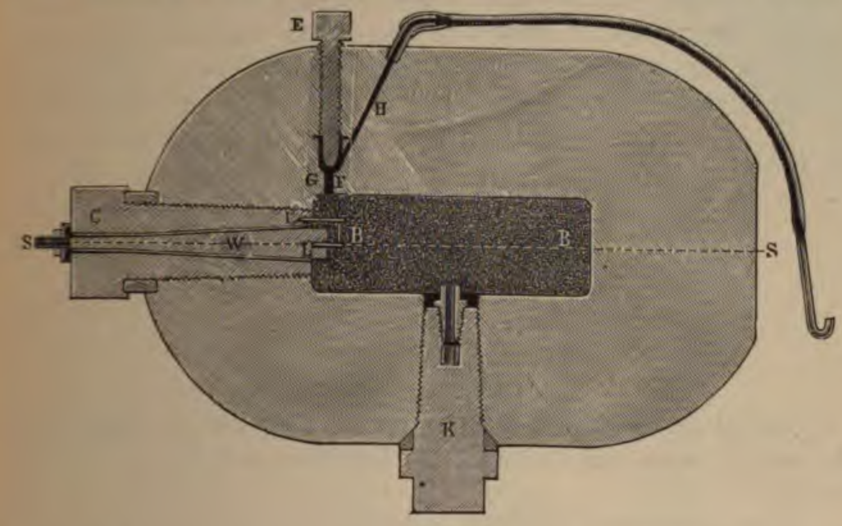


Fig. 385.

masse BB, welche durch einen dünnen, mittelst der Zuleiter L und L' galvanisch zu erhitzenden Platindraht zur Explosion gebracht werden kann. Die Drähte L und L' stehen mit W resp. C in Verbindung, welche durch eine Ebonitschicht von einander isolirt sind. Die Schraube E ist während der Explosion geschlossen und wird erst nach derselben geöffnet, um die entstandenen Gase durch den Kanal H mittelst eines Kautschukschlauches in ein Sammelgefäß übertreten zu lassen.



Fig. 386.

K ist das Manometer zur Messung des erzeugten Druckes. Fig. 386 zeigt dessen Einrichtung in vergrößertem Maßstabe. CC' ist ein beweglicher Kolben, welcher auf der Fläche C den Druck der Pulvergase empfängt, und dadurch so gegen den kleinen, durch Federn ff in axialer Lage gehaltenen Kupfercylinder B angepresst wird, dass dieser eine erhebliche Stauchung erfährt, da die Kanäle AB und H mit der Atmosphäre in Verbindung stehen. Empirisch wird dann an möglichst gleichartigen Kupfercylindern bestimmt, eine wie große Kraft nöthig ist, um die gleiche Stauchung zu erzeugen*).

*) Eine eingehende Untersuchung des von Noble erfundenen Zerquetschungsmanometers (crusher) haben Sarrau und Vieille (1882 und 1886) ausgeführt.

Die entwickelten gasförmigen Produkte waren:

0,258—0,271 kg CO_2,
0,052—0,036 - CO,
0,913—0,009 - H_2S,
0,000—0,001 - CH_4,
0,001—0,000 - H,
0,115—0,109 - N,

die festen:

0,312—0,368 kg K_2CO_3,
0,116—0,076 - K_2SO_3,
0,084—0,052 - K_2SO_4,
0,042—0,022 - K_2S,
0,001—0,003 - $KCNS$,
0,003—0,002 - KNO_3,
0,001—0,001 - $(NH_4)_2CO_3$.

Hierbei gelten die ersten Zahlen für den Fall, dass die Ladung 10 %, die andere, wenn die Ladung 90 % des Hohlraums im Apparate ausfüllte*).

Nach stattgehabter Explosion änderte man in bestimmten Intervallen die Stellung des Apparates, um zu erkennen, ob und wie lange unmittelbar nach der Explosion der feste Rückstand noch flüssig war, da beim Erstarren sich zunächst an der Oberfläche der geschmolzenen Masse eine Kruste bildete, welche beim Neigen des Apparates, weil an den Wänden fest haftend, ihre Lage nicht mehr änderte, während der noch flüssige Theil sich wieder horizontal stellte und so erstarrte.

Bei einem Versuche, bei welchem der Hohlraum nahezu vollständig mit Pulver gefüllt gewesen war, ergab sich, dass der Rückstand 60—75 Sekunden nach der Explosion noch flüssig gewesen sein musste, nach 90 Sekunden zähflüssig und nach 105 Sekunden völlig fest.

Bei Explosion des Pulvers unter veränderlichem Volumen, wie sie bei der Verwendung desselben in Geschützen eintritt, sind die Verhältnisse selbstverständlich etwas andere, doch können sie nicht sehr verschieden sein, da, wie sich aus Versuchen ergab, die Explosion beendet ist, ehe das Geschoß den Lauf verlässt.

Hierbei wurden an verschiedenen Stellen des Geschützrohres elektrische Contakte zur Bestimmung des Zeitmomentes, wann das Geschoss

---

Rodmann (1848) ließ einen Stahlmeißel in eine Kupferplatte treiben, De Montluisant und de Reffye (1872) ließen einen Bleicylinder in eine conische Röhre einpressen.

*) Siehe auch Vignotti, De l'analyse des produits de la combustion de la po[illegible] 1861; Craig, Dingl. Journ. **161,** 462, und Feodorow, Zeitschr. f. [illegible] [N]oble, Dingl. Journ. **202,** 344.

die betreffende Stelle passire, eingesetzt, welche Ströme von Induktorien öffneten, deren Induktionsfunken auf einem mit bekannter Geschwindigkeit rotirenden berußten Cylinder neben einander Marken einzeichneten, deren Abstand die gesuchte Zeit leicht erkennen ließ. Für ein 10 Zoll (18 Tonnen) Geschütz mit 31,75 kg Pulverladung, 136,05 kg Gewicht des Geschosses und 465,4 m Anfangsgeschwindigkeit ergab sich:

Weg des Geschosses m	Zeit	Mittlere Geschwindigkeit m	Druck in Atmosphären
0,000	0,0000		
0,018	0,0027	6,7	928
0,079	0,0038	55,8	2442
0,140	0,0043	118,3	2734
0,201	0,0046	171,3	2575
0,262	0,0050	199,9	2240
0,323	0,0052	221,0	1994
0,445	0,0057	249,9	1725
0,567	0,0062	281,6	1503
0,689	0,0066	304,8	1326
0,811	0,0069	324,6	1178
1,055	0,0076	346,9	975
1,298	0,0083	370,3	836
1,542	0,0089	388,0	723
2,030	0,0101	409,0	565
2,518	0,0112	432,2	455

Der Maximaldruck wird also bereits erreicht, wenn das Geschoss etwa 0,15 m im Laufe zurückgelegt hat.

Prismatisches Pulver besteht aus sechsseitigen, von sechs Bohrungen durchdrungenen Tafeln von 70 mm Breite auf 25 mm Dicke. Die Verbrennung geschieht wesentlich langsamer als bei feingekörntem, so dass die Gase während der ganzen Bewegung des Geschosses im Laufe wirksam bleiben*).

---

*) Vergl. ferner die Untersuchungen von H. Sprengel, Link (1859), Karolyi (1863), Berthelot (1871), Nobel und Abel (1874—79), Luckow (Deutz, 1869, Ueber Sprengpulver und Sprengpulversurrogate), Upmann (Das Schießpulver, Braunschweig 1874); E. v. Meyer, Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei, Braunschweig 1874; R. Wagner, Chemische Fabrikindustrie, Leipzig 1869; J. Mahler, Die Sprengtechnik, Wien 1877; Debus, Chemische Theorie des Schießpulvers, Annalen der Chemie, **13**, S. 38.

2) **Schießbaumwolle.** — Interessante Versuche hat **Abel***) bei Schießbaumwolle ausgeführt. Berührt man eine Scheibe von comprimirter Schießbaumwolle mit einem heißen Körper, so entzündet sie sich plötzlich (schon bei 135° C.) und verbrennt mit dumpfem Knall um so rascher, je lockerer sie ist. Durch vorsichtige Regulirung der Temperatur, sowie der Dichte und der Dimensionen der Schießbaumwolle kann man bewirken, dass ein ganz lautloses, ja sogar **flammenloses** Verbrennen eintritt.

Ebenso können starke Stöße ein Verbrennen hervorrufen, wie dies z. B. beobachtet wurde, als auf Scheiben von comprimirter Schießbaumwolle mit einem Carabiner geschossen wurde. Zuweilen trat allerdings eine Art Detonation ein, indess nicht mit der Heftigkeit, wie bei richtiger Zündung (mittelst Zündhütchens) und zuweilen wurden die Scheiben ohne Zündung von der Kugel einfach durchschlagen.

Wurde dagegen die Zündung mittelst eines Zündhütchens mit genügender Menge von Knallquecksilber eingeleitet, so entstand die bekannte, ungemein heftige Detonation, welche sich in einer aus vielen Scheiben zusammengesetzten Säule mit einer Geschwindigkeit von 5300 bis 6100 m fortpflanzte, wobei die geringere Geschwindigkeit für völlig trockene, die größere für etwas feuchte, dafür aber schwerer entzündliche Schießbaumwolle gilt.

Als die Scheiben nicht unmittelbar in Berührung gebracht, sondern in geringen Abständen von einander aufgestellt wurden, pflanzte sich die Explosion ebenfalls noch fort, doch mit erheblich geminderter Geschwindigkeit. Hierbei wird durch die Explosion der ersten Scheibe eine dichte Luftwelle erzeugt, welche beim Auftreffen die zweite Scheibe (wie man sich ausdrückt »durch Influenz«) zur Detonation bringt, worauf diese eine die dritte Scheibe entzündende Luftwelle erregt etc. Wenn man berücksichtigt, dass diese Wirkung nicht einmal durch aufschlagende Karabinerkugeln hervorgebracht werden konnte, so lässt sich schließen, dass die Dichte und Fortpflanzungsgeschwindigkeit der durch die Explosionen erzeugten Luftwellen ungemein groß sein müssen. **Abel** vermuthet, dass es sich hierbei um Schwingungen und eine Art Resonanzphänomen handle, doch erscheint eine so complicirte Hypothese wenig wahrscheinlich.

Nach Versuchen von **Berthelot** (mit **Vieille** und **Sébert**) (1885) nimmt die Explosionsgeschwindigkeit der Schießbaumwolle mit der Dichte der Ladung zu. So gab granulirte Schießbaumwolle in Röhren von 100 bis 200 m Länge und 1—2 mm innerem Durchmesser 4770 m, dagegen

*) Nouvelles études sur les propriétés des corps explosibles. Ann. de chim. et de phys. (4) **21**, 98, 1870.

comprimirte pulverförmige 5200 m. Auch die Widerstandsfähigkeit des Gefäßes scheint von Einfluss zu sein. Während die Geschwindigkeit in Bleiröhren 5200 m betrug, wurde bei Anwendung von Zinnröhren 5916 m gefunden.

Aehnlich wie Schießbaumwolle (Nitrocellulose) verhalten sich manche analog zusammengesetzte Körper, z. B. Nitrostärke, Knallzucker, Nitromannit etc. und Gemenge von solchen.

Nitromannit zeigt nach Berthelot eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 7686 m in Röhren von 4 mm Durchmesser.

3) Pikrate. — Pikrinsäure explodirt sowohl durch heftigen Stoß (Hammerschlag), wie auch beim Erhitzen auf 310° C. Aehnlich verhalten sich deren Salze, von denen namentlich das Kaliumpikrat durch seine überaus heftigen Wirkungen bekannt ist.

Sarrau und Vieille (1887) haben die Explosionsprodukte von Schießbaumwolle und Pikrinsäurepräparaten bei Verbrennung unter verschiedenem Druck untersucht. Dabei zeigte sich eine mit steigendem Druck zunehmende Menge von Methan.

4) Chlorsaures Kali bildet mit Schwefel gemengt ebenfalls eine heftig explodirende Masse. Aeußerst kräftig wirkt ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Dinitrobenzol, welches deshalb vielfach als Sprengmittel verwerthet wird. Es ist dabei kaum nöthig, das chlorsaure Kali fein zu pulverisiren.

5) Fulminate. — Sie zeichnen sich durch hohe Explosibilität aus, weshalb sie, namentlich das Knallquecksilber, zu Zündhütchen verwendet werden. Schon Erwärmung desselben bis 150°, ebenso ein leichter Schlag genügt, eine sehr heftige Detonation zu erzeugen. Knallsilber explodirt bereits bei 130°. Im Vacuum entzündet brennen diese Körper fast ruhig ab.

Auffallend ist, dass gerade die Fulminate besonders geeignet sind, Explosionen einzuleiten, während von heftiger wirkenden Körpern (z. B. Chlor- oder Jodstickstoff) zur Erzeugung der gleichen Wirkung weit beträchtlichere Quantitäten nöthig sind. Vermuthlich ist die Ursache die verschiedene Dichtevertheilung in der Explosionswelle, welche wieder durch den Verlauf der Explosion selbst bedingt ist.

Das Knallquecksilber zerfällt nach Berthelot und Vieille (1880) nach der Gleichung $C_2N_2HgO_2 = 2CO + N_2 + Hg$.

6) Silberoxalat zersetzt sich ruhig bei 110°, bei schnellem starkem Erhitzen wird die Zersetzung explosiv. Oxalsaures Quecksilberoxyd detonirt bei 162° und explodirt auch durch Schlag sehr heftig.

7) Jodstickstoff. — Selbst Schallschwingungen sind im Stande, die Explosion einzuleiten, doch zeigt sich, dass derselbe nicht auf einer sehr tief, wohl aber auf einer sehr hoch gestimmten Saite explodirt.

8) Diazobenzol*). — Krystalle von Diazobenzol ($C_6H_4N_2$, HNO_3) explodiren bei Erwärmung über 90° nach Berthelot und Vieille (1881) mit großer Heftigkeit. Der ausgeübte Druck ist doppelt so groß, wie der bei Anwendung einer gleichen Gewichtsmenge Knallquecksilber erzielte. Das Volumen der aus 1 kg sich entwickelnden Gase (3,2% CNH, 48,65% CO_2, 2,15% CH_4, 27,7% H und 18,3% N) ist 817,8 Liter, die frei werdende Wärme 687,7 Calorien. Der Rückstand (etwa 25%) besteht zur Hälfte aus Kohle.

f) Verbrennung fester Körper.

Das Beispiel verbrennender Kohle ist zu bekannt, um eine nähere Beschreibung des Verbrennungsprozesses fester Körper nöthig erscheinen zu lassen. Erwähnt mag nur werden, dass unter Umständen, so namentlich bei Phosphor und Schwefel, auch eine langsame Verbrennung beobachtet wurde, bei welcher der feste Körper allmählich ohne merkliche Steigerung der Temperatur aufgezehrt wird. Im Dunkeln beobachtet man dann ein phosphorisches Leuchten, welches gerade daher seinen Namen hat. Vermuthlich ist auch die weit intensivere Phosphorescenz bei Glühwürmchen, leuchtenden Bakterien (Meeresleuchten, faules Fleisch und Holz) u. s. w. durch ähnliche langsame Oxydationsprozesse bedingt.

Die Oxydation des Phosphors wird durch fremde Substanzen in außerordentlich hohem Maße beeinflusst. So genügt schon $^1/_3$ Schwefelwasserstoff, $^1/_{50}$ Aether, $^1/_{450}$ Aethylen, $^1/_{1000}$ Phosphorwasserstoff, $^1/_{1820}$ Petroleum oder $^1/_{4444}$ Terpentinöl, um dieselbe ganz zum Verschwinden zu bringen. Vermuthlich bildet sich in den letzteren Fällen ein den Zutritt des Sauerstoff hindernder Firniss durch Absorption der betreffenden Dämpfe an der Oberfläche.

Nach R. Engel (1885) leuchtet Phosphor erst bei Temperaturen über 6° bis 7° und ebenso bildet sich auch bei tieferen Temperaturen kein Ozon. Sowohl Leuchten als Ozonbildung tritt aber ein, sobald man evacuirt.

Nach Brerton (1885) verbrennt weder Kohle noch Phosphor in ganz trockenem Sauerstoff. Ebenso greift Chlor im ganz trockenen Zustande weder Natrium noch Neusilber an.

Nach H. Saint-Claire Deville und H. Debray (1882) giebt es eine Legirung von Zink und Osmium, welche bei 300° plötzlich Feuer

*) Näheres über verschiedenartige Sprengmittel findet man in: Manuel Eißler, The modern high explosives. New-York 1886. Second edition; Chalon, Les explosifs modernes. Paris 1886; Berthelot, Sur la force des matières explosives. 3. Aufl. 1887; Franzl, Sprengtechnische Fragen und die Sprengel'schen Explosivstoffe.

fängt. Offenbar handelt es sich dabei um eine innere Umlagerung, denn auch beim Erhitzen im Vacuum zeigt sich bei dieser Temperatur eine plötzliche Wärmeentbindung.

Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen von G. Rose (1873) über die Verbrennung von Diamant, deren Ergebnisse ich nachstehend wörtlich folgen lasse.

»Der Diamant wird in der Muffel (eines Probirofens) zuerst rothglühend, wird dann nicht erkennbar, weil er dieselbe Farbe annimmt, wie der Thonscherben, worauf er liegt und zuletzt mit dem stärksten Lichte weißglühend; Farbe und Glanz behält er nun, bis er, immer kleiner werdend, verschwindet, wobei er zuletzt noch stark aufglüht, wie der noch glimmende Docht einer Kerze, wenn er verlöscht. Bei der Verbrennung erhalten die Oktaeder- und Spaltungsflächen sogleich regelmäßige dreieckige Eindrücke*), wie alle Krystalle, die in Säuren auflöslich, aber damit nur kurze Zeit in Berührung gelassen und geätzt werden, so dass also die Verbrennung auf den Diamant ebenso einwirkt, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure auf den Kalkspath. Die Eindrücke sind nur klein und müssen natürlich unter dem Mikroskop betrachtet werden. Sie stehen stets wie bei den durch Säuren entstandenen Eindrücken in genauer Beziehung zur Krystallform und werden stets durch bestimmte Flächen des Diamants, wie weiter unten angegeben wird, hervorgebracht. Bei längerer Einwirkung der Hitze vereinigen sich die Eindrücke, es bilden sich auf den Flächen ganze Gebirgszüge mit ganz scharfen Kämmen und ebensolche Thäler; Gebirgskämme und Thäler durchschneiden sich, es entsteht eine rauhe Fläche mit spitzen Ecken, bis der Krystall verschwindet. Dabei ist aber von einer Abrundung der Kanten und Ecken, von einer anfangenden Schmelzung, von einem eigentlichen Brennen mit Flammen und Funkensprühen nichts zu sehen. Jedes Atom des Diamants geht unmittelbar aus dem festen Zustande in den gasförmigen über. Ebenso habe ich auch nie die geringste stellenweise Schwärzung des Diamants und eine Umänderung in Graphit gesehen. So oft ich auch den Diamant aus der Weißglühhitze herausnehmen ließ, war er stets weiß geblieben, wenngleich bei der Rauhheit, die seine Flächen annehmen, nicht durchsichtig, doch kann er stets durchsichtiger gemacht werden, wenn man ihn mit Terpentinspiritus betupft.

»Als ich ein kleines Oktaeder mit zugerundeten Kanten (die Combination des Oktaeders mit einem Hexakisoktaeder mit gerundeten Flächen) in dem vorderen Theile der Muffel nur kurze Zeit erhitzte, so dass es nur rothglühend wurde, waren die dreieckigen Eindrücke in

*) Das Entstehen der Aetzeindrücke wurde schon früher von Morren (1870) beobachtet, aber nicht richtig erklärt. Die Flächen entsprechen nach Rose's Messungen einem Ikositetraeder $(a : a : \frac{1}{3}a)$.

großer Menge auf sämmtlichen Flächen entstanden, und außerdem eine Menge krummer Furchen auf der Mitte der Oktaederflächen, wie besonders an den gerundeten Kanten, wo aber auch der Krystall zuerst von der hinzutretenden Luft getroffen wurde. Die Furchen entstehen durch eine Aneinanderreihung der Eindrücke, wie man bei stärkerer Vergrößerung deutlich sehen kann. . . . .

»Der Krystall war noch durchscheinend geblieben, so dass man die Dreiecke und Furchen sehr gut bei durchgehendem Lichte im Mikroskop sehen konnte, noch besser aber in einem Hausenblasenabdruck. Die Dreiecke reihen sich aneinander nach einer ihrer Kanten, oder einer ihrer Höhenlinien, und springen schnell aus einer Richtung in die andere über. Ganz ähnlich waren die Eindrücke bei einem noch kleinerem reinen Oktaeder, sowohl die Dreiecke in der Mitte der Flächen, als auch die Furchen, besonders an den Seiten.«



Fig. 387.

Was die Ursache der räthselhaften »Verbrennungsfiguren« anbelangt, wie die Eindrücke in Analogie mit »Aetzfiguren« bezeichnet werden mögen, so ist darüber nichts näheres bekannt. Vielleicht handelt es sich um ganz ähnliche Strömungen, wie sie zur Erklärung der Aetzfiguren angenommen wurden, deren Entstehungsursache indess nicht die Oberflächenspannung, sondern die außerordentliche Volumvergrößerung der gasigen Substanz bei ihrer Verbindung mit dem festen Körper ist. An einzelnen, durch Strukturanomalien ausgezeichneten Punkten wird die Verbrennung rascher stattfinden, als an den übrigen Theilen der Oberfläche (ähnlich wie bei den Aetzfiguren die Auflösung), hierdurch wird das Gleichgewicht gestört, es entsteht dort eine etwas lebhaftere Strömung, die nun ihrerseits wieder den Verbrennungsprozess und damit sich selbst mehr und mehr steigert, so dass eine kleine Höhlung ausgebrannt wird, deren Form durch die Struktur des Krystalls bedingt ist.

Fig. 387 zeigt (nach Daubrée) eine Stahlstange, welche durch eine aufgelegte Dynamitpatrone zertrümmert worden war. *ABCD* ist derjenige Theil, auf welchem die Patrone aufgelegen hatte. Es sind, wie man sieht, nicht allein Sprünge entstanden, sondern die Verbrennungsgase haben auch an einzelnen Stellen kleine Näpfchen ausgehöhlt. In ganz ähnlicher Weise erscheint auch die Oberfläche von Meteorsteinen mit Näpfchen bedeckt.

Fig. 388 zeigt ferner ebenfalls nach Daubrée einen Längsschnitt durch den beweglichen Zündstollen einer Kanone, dessen ursprüngliche Bohrung punktirt angedeutet ist. Man sieht, wie die heftig ausströmenden Gase die Innenwandung energisch angegriffen und corrodirt haben.

Eine räthselhafte Erscheinung ist die Einwirkung des Magnetismus auf die Verbrennung von Eisen. Eisenpulver, welches an einen Magneten angehängt wird, verbrennt bekanntlich nach und nach vollständig, wenn es an einem Punkte mittelst eines Streichholzes angezündet wird. Vielleicht beruht die Wirkung großentheils darauf, dass die Eisenmasse unter solchen Umständen einestheils hinreichend porös ist, um dem (zudem magnetischen) Sauerstoff genügend raschen Zutritt zu gestatten, anderntheils auch die einzelnen Eisenpartikelchen sich hinreichend dicht berühren, um eine Uebertragung der Wärme ohne erhebliche Verluste zu ermöglichen, so dass die einmal eingeleitete Verbrennung nicht von selbst wieder auslöschen kann. Vielleicht auch erleidet das Eisen durch Magnetisirung eine innere Strukturänderung, welche den Oxydationsprozess begünstigt.


Fig. 388.

g) Pseudosublimation.

Ebenso wie Niederschläge fester Körper in Gasen durch direkte Mischung erzeugt werden können, können sie auch entstehen, wenn durch Temperaturänderung eine Zerlegung des Gases bedingt wird. Eines der bekanntesten Beispiele ist:

1) Arsenwasserstoff. — Es genügt schon eine relativ schwache Erhitzung in einem Glasrohr, um an den kälteren Theilen des Rohres einen Beschlag von metallischem Arsen zu erzeugen, welches bei Zersetzung des Arsenwasserstoffs zunächst in Dampfform entsteht. Selbst ein sehr großer Ueberschuss von reinem Wasserstoff vermag diese für die analytische Chemie sehr werthvolle Reaktion nicht zu hindern.

2) Schweflige Säure. — Beim Durchleiten derselben durch ein glühendes Porzellanrohr, in welchem sich eine wasserdurchflossene versilberte Messingröhre befand, beobachtete Deville die Bildung eines Niederschlages von Schwefel und wasserfreier Schwefelsäure auf der kalten Röhre. Letztere entsteht durch Einwirkung des freigewordenen Sauerstoffs auf die überschüssige schweflige Säure.

3) Kohlenoxyd. — Deville beobachtete, dass, wenn dieses Gas durch eine mit Ruß gefüllte Porzellanröhre, welche bis nahe zur Silberschmelzhitze erwärmt wird, hindurch geleitet wird, unter Bildung von Kohlensäure sich Kohle abscheidet, doch ist die Zersetzung verhältnismäßig gering.

Bei einem anderen Versuche befand sich in dem Porzellanrohr kein Ruß, sondern ein frei hindurchgehendes, von kaltem Wasser durchströmtes Messingrohr. Es bildete sich darauf ein Rußniederschlag.

4) Eisenchlorür. — Amorphes Eisenoxyd in Chlorwasserstoff erhitzt gibt Wasserdampf und Eisenchlorür. Beim Abkühlen entsteht wieder Salzsäure und Eisenoxyd; letzteres aber nicht in amorpher, sondern in krystallinischer Form.

5) Zinkoxyd. — Nach Deville (1855) lässt sich Zinkoxyd in einem langsamen Wasserstoffstrom scheinbar unverändert sublimiren, in einem raschen wird es dagegen zu metallischem Zink reducirt. Auch hier handelt es sich offenbar um eine Dissociationserscheinung.

6) Siliciumfluorid. — Troost und Hautefeuille (1871) machten die Beobachtung, dass, wenn man über geschmolzenes Silicium in einem weißglühenden Porzellanrohr, welches am Ende mit einem Fenster versehen ist, Wasserstoff mit einer kleinen Menge von Chlor- oder Fluorsilicium leitet, sich über dem Silicium eine dichte Wolke bildet, welche an den kälteren Stellen einen schwarzen amorphen Ruß von Silicium absetzt. Strömt der Wasserstoff nur sehr langsam durch das Rohr, so bildet sich ein Beschlag von krystallinischem Silicium, gerade als ob dieses sublimirte. Da indess die Erscheinung nur eintritt bei Gegenwart von $Si_2\,Fl_4$ oder $Si_2\,Cl_4$, so ist klar, dass es sich nicht um einfache Sublimation, sondern um einen chemischen Vorgang handelt.

Die nähere Untersuchung ergab, dass die Erscheinung bedingt ist durch die Bildung der Verbindung $Si_4\,Cl_6$ resp. $Si_4\,Fl_6$, welche bei gewöhnlicher Temperatur und bis ca. 350° in fester Form stabil ist, bei

höheren Temperaturen steigende Dissociationsspannungen zeigt, und bei 800° vollständig zersetzt ist, dann aber sich von neuem (als Gas) bildet und bei Temperaturen über 1000° wieder stabil wird, worauf schließlich höchstwahrscheinlich abermalige Dissociation eintritt.

Bei der scheinbaren Sublimation des Siliciums bildet sich nun bei ca. 1400° die stabile gasförmige Modifikation, welche aber bei der langsamen Abkühlung auf 800° alles Silicium krystallinisch oder amorph ausscheidet, bei rascher Abkühlung dagegen unzersetzt bleibt.

Ganz analog wie Silicium verhielt sich auch Bor.

7) Selen- und Tellurwasserstoff. — Wird Selen in einer Wasserstoffatmosphäre auf etwa 300° erhitzt, so sieht man nach Ditte an den kälteren Stellen der Gefäßwände einen Beschlag von krystallinischem Selen sich absetzen, gerade als ob eine Sublimation stattfände, was indes nicht der Fall ist, da bei Ersetzung des Wasserstoffs durch andere Gase die Erscheinung ausbleibt. Wie Ditte nachgewiesen hat, ist die Ursache die Bildung von Selenwasserstoff, welcher, wie durch rasche Abkühlung des Gefäßes und Analyse des Gasinhalts gefunden wurde, in steigender Menge bis etwa 520° sich bildet und bei noch weiterer Erhitzung wieder abnimmt, d. h. dissociirt wird. Ebenso bildet er sich bei hohen Temperaturen in geringem Maße, bei sinkender Temperatur dagegen immer mehr bis zu 520°. Bei weiterer Abkühlung zerfällt die Verbindung wieder und scheidet bei 250° krystallinisches Selen ab. Bei rascher Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur tritt die Zersetzung nicht ein und bei Temperaturen unter 150° ist die Verbindung stabil. Erst beim Erhitzen über diese Temperatur erfolgt Zersetzung und erreicht bei 250° ungefähr ein Maximum, bildet sich dann wieder von Neuem, um bei hohen Temperaturen abermals zu zerfallen.

Aehnlich verhält sich Tellurwasserstoff, welcher bei etwa 600° einen Beschlag von krystallinischem Tellur absetzt.

8) Zinnoxyd. — Lässt man zu gleicher Zeit Wasserdampf und Dampf von Zinnchlorid durch eine zur Weißgluth erhitzte Porzellanröhre streichen, so bedeckt sich, wie Daubrée (1849) fand, die Innenwand der Röhre an dem Ende, durch welches die Dämpfe eintreten, mit sehr kleinen Krystallen von sehr glänzendem Zinnoxyd. In der Mitte der Röhre fand sich kein Absatz, am anderen Ende nur ein Beschlag von amorphem Zinnoxyd. Die Krystalle gleichen ganz den natürlich vorkommenden, so dass zu vermuthen ist, dass auch diese auf ähnliche Weise (vermuthlich unter Mitwirkung von Fluor an Stelle von Chlor) entstanden sind. Sie sind zuweilen auch wie die natürlichen braun oder grünlich gefärbt, meist aber farblos. Beim Erhitzen werden sie zeisiggelb, beim Abkühlen wieder farblos.

9) Zweifach Platinchlorid. — Einen sehr eigenthümlichen Fall

von Sublimation haben Troost und Hautefeuille bei Platin beobachtet. Platin lässt sich in Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und im Vacuum leicht längere Zeit auf 1400° erhitzen, ohne merklich zu verdampfen. Bei der Erhitzung in Chlor dagegen erfolgt die Verflüchtigung rasch.

Wird einem indifferenten Gase, welches in einem glühenden Rohr über Platin strömt, auch nur eine geringe Menge Chlor beigemischt, so entsteht alsbald an den kälteren Theilen der Gefäßwand ein krystallinischer Beschlag von Platin.

Wird ferner nach Seelheim (1879) Platinchlorid in einem Porzellanballon stark erhitzt, so findet man nach dem Abkühlen ebenfalls einen krystallinischen Absatz von Platin vor. Wurde der entstandene Dampf rasch auf einer durch Wasser kalt gehaltenen Röhre niedergeschlagen, so verdichtete er sich zu zweifach Chlorplatin. Die Erscheinung erklärt sich ähnlich, wie die vorigen.

Vielleicht ist die Ursache die, dass das in höherer Temperatur dissociirte Chlor (vergl. II. Seite 15) andere chemische Eigenschaften besitzt, als das gewöhnliche.

Aehnlich verhält sich Silber bei Erhitzung auf 1400° in Sauerstoff. Auf einer kalt gehaltenen Röhre schlägt sich dabei sowohl Silber, wie Silberoxyd nieder.

10) Platinwasserstoff. — Edison (1879) machte die Beobachtung, dass Platindraht, welcher durch einen elektrischen Strom zum Glühen erhitzt wird, im Vacuum sich ziemlich lange unverändert erhält, in einer Wasserstoffflamme dagegen rasch an Gewicht verliert und gleichzeitig der Flamme eine grünliche Färbung ertheilt. Dass dieselbe von verflüchtigtem Platin herrührte, ließ sich dadurch erkennen, dass an einer kalten, über den galvanisch erhitzten Draht gestürzten Glasglocke sich ein Platinspiegel ablagerte.

A. Berliner (1888) kommt neuerdings zu dem Resultate, dass Metalle durch Glühen nur dann zerstäubt werden, wenn sie Gase occludirt enthalten. »Wahrscheinlich bewirkt das austretende Gas das Zerstäuben auf rein mechanischem Wege; es kann hierbei an die Beobachtungen des Herrn Hannay (1881) erinnert werden, wonach Glas, welches unter Druck Sauerstoff und Kohlensäure absorbirt hat, beim schnellen Erhitzen bis zum Erweichen des Glases das absorbirte Gas unter Aufschäumen des Glases entweichen lässt. Könnte man den zerstäubenden Draht in stark vergrößertem Maßstabe beobachten, so würde man vermuthlich eine rasche Folge von Gaseruptionen sehen, durch welche Theile des glühenden Metalles fortgeschleudert werden.«

11) Kupfer. — Blondlot (1886) erhitzte eine Platinscheibe und eine Kupferscheibe im Abstande von 3 bis 4 mm einander gegenüber-

gestellt etwa drei Stunden lang auf lebhafte Rothgluth. Es zeigte sich dann die der Kupferscheibe zugewandte Seite der Platinscheibe mit einem Beschlage aus einer Verbindung von Platin und Kupfer bedeckt. Diese Ueberführung zeigte sich nur bei Erhitzung der Metalle in einer Stickstoffatmosphäre, nicht in einer Wasserstoffatmosphäre. Bei sehr hoher Temperatur dissociirt sich die Verbindung, wie daraus geschlossen wurde, dass dieselbe von den heißesten Stellen des Platinbleches nach den weniger heißen sublimirte.

12) Schwefelkupfer. — Wurde ein Stück polirtes Schwefeleisen auf polirtes Kupfer gelegt, so zeigte sich nach A. Colson (1881) keine Einwirkung, wurde aber (in einer Atmosphäre von Kohlensäure) erhitzt, so trat oberflächlich ein Theil des Schwefels zum Kupfer herüber und bildete damit Schwefelkupfer.

13) Kohle. — Eine höchst merkwürdige Beobachtung hat J. Violle (1878 und 1882) gemacht. R. Sydney Marsden (1880) und Pernolet (1882) haben dieselbe bestätigt. Erhitzte man nämlich gewöhnliche Schmelztiegel aus Berliner Porzellan in Kienruß, so drang die Kohle bis auf beträchtliche Entfernung in die Wandungen des Tiegels ein. Colson (1881) beobachtete unter ähnlichen Verhältnissen ein Eindringen von Kohle in Eisen, ja auch umgekehrt von Eisen in Kohle, und zwar schien letzteres bei relativ niedriger Temperatur (250°) leichter stattzufinden. Chlorsilber diffundirte in Chlornatrium. Wurde ein Platindraht von Kohle umgeben in einem thönernen Tiegel im Schmiedefeuer erhitzt, so nahm der Draht Silicium (aus den Wänden des Tiegels) auf. Es geschah dies in noch höherem Maße, als der Kohle Sand beigemengt wurde. Eisendraht vermochte ähnlich Calcium aufzunehmen.

Fourquignon (1884) glaubt ebenfalls eine Art Wanderung eines festen Körpers in einem andern, nämlich eine Dissociation im festen Zustande bei Flusseisen beobachtet zu haben, doch handelt es sich hierbei, falls wirklich Gase ausgeschlossen waren, möglicherweise um eine Entglasungserscheinung, wie sie auf pag. 774 Bd. I beschrieben wurden, nämlich um Auskrystallisiren von Kohlenstoff aus der amorph erstarrten Lösung in geschmolzenem Eisen, oder Ausscheidung in Folge von Umwandlung.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass ein Stück Flusseisen in Platinumhüllung in einem luftdicht schließenden Gefäße mehrere Tage einer Temperatur von 900° bis 1000° ausgesetzt wurde. Vor Beginn des Versuches wurde in dem Apparate eine Atmosphäre von wohlgetrocknetem Wasserstoff hergestellt und alsdann bei 200° einen halben Tag hindurch der Druck so weit erniedrigt, als es die angewandte Quecksilberpumpe gestattete, um möglichst alle absorbirten Gase zuvor auszutreiben. Auch während des Versuches wurde dafür gesorgt, dass der Druck in dem Apparate 0,5 mm nicht übersteigen konnte.

In dem nicht erhitzten Eisen wurde beispielsweise bei einem Versuche gefunden: 2,959 verbundene Kohle und 0 Graphit, in einem 172 Stunden im Vacuum erhitzten dagegen 0,895 verbundene Kohle und 2,061 Graphit. Der frei gewordene Graphit konnte übrigens schon bei der Betrachtung des Bruches erkannt werden und dass das Eisen Kohlenstoff verloren hatte, gab sich dadurch kund, dass es leicht hämmerbar geworden war.

Auch v. Kerpely (1877) machte schon darauf aufmerksam, dass sich beim langsamen Abkühlen von Stahl Graphit ausscheidet und zwischen die Krystalle einlagert, wodurch der Stahl weicher wird, aber auch an Festigkeit verliert.

14) Eisenoxyd und Kobaltoxyd. — Leplay und Laurent (1846) hatten zwei weiße Porzellantafeln, von welchen die eine mit Eisen-, Nickel- oder Kobaltoxyd bestrichen war, einander gegenüberstehend auf hohe Temperatur in einem Porzellanofen zu Sèvres erhitzt. Die reine Platte erwies sich alsdann ebenfalls gefärbt.

Zantedeschi (1848) benutzte zwei irdene Tafeln, von welchen die eine mit Zeichnungen von Eisen- oder Kobaltoxyd versehen wurde und setzte sie der Hitze eines gewöhnlichen Töpferofens aus. Es entstanden auf der reinen Platte Abdrücke der Zeichnungen in brauner, respektive blauer Farbe, welche sich mit wachsendem Abstand der Platten vergrößerten und bei Neigung der Platten gegeneinander verzerrten, als ob von den Figuren eine Strahlung ausginge. Er schloss hieraus auf die Existenz einer »strahlenden Materie«.

4. Absorption durch feste Körper.

a) Verbrennungspseudomorphosen.

Wie Pseudomorphosen durch Aufzehren eines festen Körpers durch einen zweiten unter Vermittlung eines Lösungsmittels entstehen, wurde bereits früher (I. pag. 545) besprochen. In ganz ähnlicher Weise ist auch Pseudomorphosenbildung unter Vermittlung eines gasförmigen Körpers möglich. Beispiele liefern sehr viele Metalle (z. B. Magnesium, Kupfer etc.) beim langsamen oder raschen Verbrennen (in Sauerstoff, Chlor, Schwefeldampf etc.), das Erhärten von Mörtel*), die Bildung von Schwefelblei bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf kohlensaures oder ameisensaures Bleioxyd, die Reduktion von Mangansuperoxyd in der Hitze durch Ammoniak**) u. s. w.

*) Wofern hier nicht, wie zu vermuthen, Feuchtigkeit mitwirkt.

) Vergl. Kuhlmann, Journ. f. prakt. Chem. **81, 238, 1860.

Werden kleine Stückchen von Ammoniumbichromat auf einem Drahtnetz oder in einer flachen Schale erhitzt, so tritt unter Erglühen Zersetzung ein und die rückständige grüne, ähnlich wie Thee aussehende Masse nimmt ein weit größeres Volumen ein, als das ursprünglich angewandte Salz.

Ein anderes bekanntes Experiment ist die sogenannte Pharaoschlange, welche beim Verbrennen von Quecksilberrhodanid entsteht.

Von besonderem Interesse ist endlich die Bildung von Amalgamen durch Absorption (chemische Bindung) von Quecksilberdampf schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Gold ist nur in geringem Maße fähig, Quecksilber zu verdichten, wie bereits Faraday beobachtete. Er hing ein Stückchen Blattgold in verschiedenen Höhen über einer Quecksilberoberfläche auf und fand, dass es nur bis zu einer relativ geringen Höhe amalgamirt wurde. Dass dies nicht davon herrühren kann, dass die Quecksilberdämpfe nicht in größere Höhe diffundiren, zeigte Merget (1872) mit Hülfe von empfindlichen Papierstreifen, welche mit salpetersaurem Silberammoniak oder Platin- oder Palladiumchlorid getränkt waren und durch den Quecksilberdampf geschwärzt wurden.

Dass Silber Quecksilberdämpfe lebhaft adsorbirt, wurde schon von Moser bei Herstellung der sogenannten Hauchbilder (wovon später) bemerkt. »Man braucht z. B. zu den Daguerre'schen Bildern das Quecksilber nicht zu erhitzen, sondern kann die Platte, wenn sie aus der Camera obscura kommt, über kaltes Quecksilber legen, und man wird in einer oder mehreren Stunden das Bild in derselben Vollkommenheit erhalten.«

Merget (1872) zeigte die Adsorption von Quecksilberdampf durch schwammiges Silber an photographischen Negativen, welche, nachdem sie solchen Dämpfen ausgesetzt waren und dann an empfindliches, mit salpetersaurem Silberammoniak präparirtes Papier angepresst wurden, auf diesem einen Abdruck erzeugten. Dass dieser nur durch das absorbirte Quecksilber hervorgerufen war, konnte leicht erwiesen werden, indem auf derart präparirtes Papier ein fett bedrucktes Papier und darüber eine erwärmte amalgamirte Kupferplatte gelegt wurde. Es entstand ein negatives Abbild, indem die Quecksilberdämpfe an den nicht bedruckten Stellen das Papier durchdrangen und dort eine Schwärzung des empfindlichen Papiers bewirkten.

Mit Hülfe einer sehr feinen, bei Besprechung der Wasserhaut auf Gläsern weiter unten näher beschriebenen Wage hat Ihmori (1886) nachgewiesen, dass 0,3 g Platinmohr bei 17° C. 0,0021 g Quecksilberdampf in 5 Stunden aufzunehmen vermag. Durch viertelstündiges Erhitzen auf 340° gelang es nicht, die frühere Absorptionskraft wiederher-

zustellen. Platinblech, Gold- und Messingblech zeigten keine Adsorption gegen Quecksilberdampf, wohl aber Silberblech.

Sehr auffallend ist ferner die Bindung von Wasserstoff durch manche Metalle.

Graham brachte Platin in verschiedener Form, wie als Draht, Blech, Schwamm etc., nachdem es durch Auskochen mit Alkalilösung und destillirtem Wasser möglichst sorgfältig gereinigt war, in eine Porzellanröhre, machte diese luftleer, erhitzte bis zu Glühhitze und ließ Wasserstoff einströmen. Wurde dann, nachdem derselbe etwa 20 Minuten lang eingewirkt hatte, die Röhre langsam abgekühlt, der darin enthaltene Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt, alsdann evacuirt (wobei das Platin keinen Wasserstoff abgab) und nun sehr langsam wieder erwärmt, so zeigte sich eine stetige Wasserstoffentwicklung, doch nicht bei allen Sorten Platin in gleichem Maße.

Platindraht hatte nur 12—20 % absorbirt, dagegen Blech von einem alten Tiegel 383—553 %, Platinschwamm 148 %, geschmiedetes Platin 228—379 %.

Nach der Wärmeentwicklung, welche bei der Absorption des Wasserstoffs durch Platin stattfindet, glaubt Berthelot (1882) die Bildung zweier Hydrüre annehmen zu können. Das eine derselben, welches erst beim Erhitzen bis zur Rothgluth den Wasserstoff abgiebt, bildet sich unter Wärmeentwicklung von 17 Calorien, das andere leicht zersetzbare, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur daraufgeleiteten Sauerstoff zu Wasser oxydiren kann, entbindet nur 8,7 Calorien.

Edison (1879) fand, dass die in Platindraht occludirten Gase beim raschen Erhitzen unter Lockerung des Zusammenhanges des Drahtes entweichen. Durch sehr langsam ansteigendes, wiederholt unterbrochenes Erhitzen konnte er dagegen bewirken, dass der Draht ganz unverändert blieb. So behandelter Draht zeigte dann gegen Erhitzung weit größere Dauerhaftigkeit als gewöhnlicher, derselbe schmolz auch in der Knallgasflamme erheblich schwieriger.

Den Technikern ist bekannt, dass man Platin nur in einer Flamme löthen darf, welche keinen Ueberschuss an Wasserstoff enthält, da hierdurch die betreffende Stelle brüchig und unbrauchbar würde.

Besonders leicht wird der Wasserstoff aufgenommen, wenn er sich unmittelbar an der Metalloberfläche bildet, wie bei der Elektrolyse des Wassers. Bei schwachen Strömen kann man die Adsorption des Wasserstoffs an der Kathode schon daran sehen, dass die Wasserstoffentwicklung später als die Sauerstoffentwicklung beginnt, namentlich bei Anwendung einer platinirten Platin- oder Palladiumkathode, und sich nach Aufhören des Stromdurchgangs noch etwas fortsetzt.

Das Aussehen des Platins wird durch diese Wasserstoffaufnahme,

wie Lippmann (1881) durch genaue optische Versuche nachgewiesen hat, nicht merklich geändert.

F. Kohlrausch (1885) beobachtete, dass selbst Salzsäure in erheblichem Maße von platinirten Platinelektroden absorbirt wird.

Dass auch Absorption von Sauerstoff durch Platinanoden stattfindet, macht sich dadurch bemerklich, dass dieselben rauher werden, wie K. R. Koch (1879) und Krouchkoff (1882) durch Bestimmung der Reibung gegen Glas nachgewiesen haben.

Um völlig gasfreies Platinblech zu erhalten, ist es nach Faraday nöthig, dasselbe zunächst mit geschmolzenem Aetzkali zu behandeln, dann mit destillirtem Wasser, hierauf mit heißer Schwefelsäure und schließlich abermals mit Wasser zu waschen, bis alle Säurespuren entfernt sind. Solches Platin hat dann die Eigenschaft, ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff ohne weiteres zur Entzündung zu bringen. Ganz ähnlich wie Platin verhält sich auch Palladium.

Bereits Graham fand, dass ein Stück Palladium, nachdem es drei Stunden lang bei einer Temperatur von 90° bis 97° in einer Wasserstoffatmosphäre gelegen hatte und hierauf abgekühlt worden war, das 643fache seines Volumens Wasserstoff absorbirt hatte. Bei 245° nahm es nur das 526fache auf. Palladiumschwamm, durch Glühen des Cyanids erhalten, nahm bei 200° das 686fache seines Volumens Wasserstoff auf.

Dafür, dass der Wasserstoff im Palladium chemisch gebunden sei, spricht der Umstand, dass der Wasserstoff mit Leichtigkeit von Aether aufgenommen wird und dass mit Wasserstoff beladenes Palladium reducirend auf manche Lösungen (z. B. Eisenoxydsalze) einwirkt, auf welche gewöhnlicher Wasserstoff nicht einwirkt; dagegen spricht indess, dass verschiedenartige Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol, Glycerin, Süßmandelöl, Castoröl u. s. w. ebenfalls in Palladium eindringen können, was sich wohl kaum anders als durch das Vorhandensein feiner Poren erklären lässt.

Troost und Hautefeuille (1874) schließen auf die chemische Natur der Wasserstoffbindung speziell auf die Bildung eines Hydrürs mit der Zusammensetzung Pd_2H daraus, dass das wasserstoffhaltige Metall eine von dem Grade der Zersetzung unabhängige Dissociationstension zeigt, welche von 20° bis 170° von 10 mm auf 1840 mm steigt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Tension unmerklich, das Metall giebt deshalb auch keinen Wasserstoff ab.

Tschirikow (1883) brachte in eine Glasröhre soviel Zink und Salzsäure, als nöthig war, um einen Druck von 25 Atmosphären herzustellen, ausserdem eine Spirale von Palladiumdraht und schmolz dann das Glasrohr zu. Nachdem die Reaktion beendigt war und die Glasröhre wieder geöffnet wurde, zeigte sich, dass kein Druck vorhanden war, da der Palladiumdraht allen Wasserstoff in sich aufgenommen hatte.

Cargill G. Knott (1887) beobachtete, dass der elektrische Widerstand von Palladiumwasserstoff zunahm bis 200°, von hier an aber in Folge des Entweichens von Wasserstoff geringer wurde bis 300°, von welcher Temperatur an der Draht sich wie reines Palladium verhielt.

Aus reinem Palladium und Palladiumwasserstoff lässt sich ein ziemlich kräftiges thermoelektrisches Element bilden, welches zwischen 0° und 100° eine elektromotorische Kraft von 0,002 Volts giebt.

Die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium ist ferner mit einer nicht unerheblichen Volumänderung desselben verbunden, wie gleichfalls Graham zuerst beobachtete, etwa derart, als wäre der Wasserstoff mit der Dichte 2 darin enthalten.

Wird ein Palladiumblech als Kathode in einem Voltameter verwendet, so krümmt es sich (wie Böttger fand) sehr beträchtlich und mit großer Kraft. Palladiumdraht dehnt sich um 1,6 % seiner Länge (= 4,91 % seines Volumens) aus, während das spezifische Gewicht von 12,38 auf 11,79 abnimmt. Wird der Wasserstoff durch Erhitzen wieder ausgetrieben, so zieht sich der Draht nicht nur auf seine ursprüngliche Länge, sondern noch etwas mehr zusammen und kann so durch Wiederholung der Operation um etwa 6 % seiner Länge verkürzt werden, wobei aber gleichzeitig die Adsorptionsfähigkeit sich auf etwa $^1/_3$ vermindert. Es scheint dies durch Verschwinden von Poren im Innern der Metallmasse bedingt zu sein, denn sehr poröses Palladium, Palladiumschwamm, vermag nach Poggendorff (1869) noch mehr Wasserstoff zu absorbiren, als zusammenhängendes. Dem entsprechend wird die Cohäsion durch Wasserstoffaufnahme auf 0,813 der des reinen, und die Leitungsfähigkeit auf etwa 0,741 der ursprünglichen vermindert.

Wenn ein Palladiumdraht in Sumpfgas (durch einen elektrischen Strom) zum Glühen erhitzt wird, scheidet sich an ihm Kohle ab, wie Coquillon (1877) beobachtet hat. Es ist zu vermuthen, dass das Palladium hierbei chemisch durch Wasserstoffabsorption einwirkt. Mit Platin, welches den Wasserstoff nicht in gleichem Maße absorbirt, gelingen die Versuche nicht.

Ein drittes Metall, welches in hohem Maße Wasserstoff absorbiren kann, ist Eisen. Troost und Hautefeuille wiesen den Wasserstoffgehalt im Eisen dadurch nach, dass sie 500 g schwere cylindrische Stücke bei 800° C. 190 Stunden lang im Vacuum erhitzten. Hoch manganhaltiges Spiegeleisen entließ dabei 27,0 ccm H und 2,5 ccm N, Holzkohleneisen 12,3 H, 1,0 N, 2,8 CO und 0,6 CO_2, geschmiedeter Gussstahl 0,05 H, 0,25 N, 1,40 CO und 0,05 CO_2, weiches Schmiedeeisen (Schweißeisen) 4,4 H, 1,1 N, 10,8 CO und 2,2 CO_2.

Beim Glühen im Wasserstoffstrom und nachherigem Glühen im Vacuum gaben ab: Gussstahl 44 ccm, Holzkohlenroheisen 6,4 und weiches

Schmiedeeisen 10,0 ccm Wasserstoff. Bei gleicher Behandlung mit Kohlenoxyd anstatt Wasserstoff waren die abgegebenen Kohlenoxydmengen beziehungsweise 14,7, 2,0 und 13,7 ccm.

Eisendraht vermag als Kathode ebenfalls sehr beträchtliche Wasserstoffmengen aufzunehmen und wird dadurch sehr brüchig. Es genügt übrigens schon den Eisendraht in verdünnte Säure zu bringen, in welcher von Zinkstückchen Wasserstoff aufsteigt oder auch nur in concentrirte Säure allein*). Durch Erhitzen verliert sich die Brüchigkeit wieder. Die Wasserstoffaufnahme verhindert zugleich das Rosten.

Ausser Wasserstoff scheint das Eisen auch Sauerstoff in beträchtlichem Maße aufnehmen zu können, ohne dadurch merkliche Aenderungen der äußeren Form zu erleiden. Wenigstens hat man z. B. Ofenplatten und ähnliche Theile von Eisenkonstruktionen, welche lange Zeit hindurch starker Hitze ausgesetzt waren, derart verändert gefunden, dass sie großentheils aus Eisenoxyd bestanden, also Uebergangsformen von reinem Eisen zu einer Pseudomorphose von Eisenoxyd nach Eisen darstellten. Selbstverständlich war durch derartige Sauerstoffaufnahme auch die Festigkeit bedeutend herab gemindert.

Zweifelhaft erscheint es indess nach den neueren Forschungen, ob auch das sog. verbrannte Eisen seine schlechten Eigenschaften einem Gehalte an Sauerstoff verdankt. Dürre**) bemerkt hierüber:

»Seit langer Zeit weiß man, dass schmiedbares Eisen, in einem kräftig angeblasenen Feuer auf sehr hohe Temperatur gebracht, nach dem Erkalten einen grobkrystallinischen Bruch zeigt und an Festigkeit bedeutend eingebüßt hat. Man nennt solches Eisen »verbrannt«, indem man annahm, dass die Veränderung durch Aufnahme von Sauerstoff bedingt sei. Aehnliche Erfahrungen hatte man bei Einführung der Converterprozesse gemacht, welche anfänglich ein in Folge relativ hohen Sauerstoffgehaltes (0,34 Procent nach Bender (1874)) ganz unbrauchbares Eisen lieferten.

»Nach Ledebur (Eisenhüttenkunde) wird übrigens der Sauerstoffgehalt allein nicht die Ursache der schlechten Eigenschaften des »verbrannten« Eisens, da unter Umständen sauerstoffreicheres Eisen tauglicher sei als ärmeres, und verbranntes Eisen ohne Phosphorgehalt leicht durch vorsichtiges Schmieden wieder seine ursprünglichen Eigenschaften

---

*) Es sei hier auch an die auf I. pag. 98 erwähnte Erscheinung erinnert, welche vermuthlich ebenfalls auf Absorption von Wasserstoff beim Beizen beruht, der sich mit der Zeit wieder verflüchtigt. Eine eingehende Arbeit über die Aufnahme von Wasserstoff durch Eisen hat neuerdings Ledebur (Stahl und Eisen, 1887) ausgeführt.

**) Die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten. Leipzig, Baumgärtner, 1886. XXVI, 174.

erhalten kann. Er hält somit die grobkörnige Struktur für eine Wirkung der langsameren Abkühlung des stark erhitzten Eisens.

»Bei Stahl tritt das Verbrennen schon bei niedrigerer Temperatur ein als bei Schmiedeeisen*).

»Vermuthlich ist der Sauerstoff im Eisen zum Theil als Oxydul, zum Theil an andere Stoffe (Schlacke) gebunden vorhanden. Nach B. Platz (Stahl und Eisen, 1885, 471) nehmen beim Glühen von Roheisen weit früher das darin enthaltene Silicium und Phosphor Sauerstoff auf, als das Eisen selbst.«

Poröse Nickelwürfel vermögen als Kathoden bei der Wasserzersetzung bis zu 165 Volumina Wasserstoff zu absorbiren und verlieren denselben unter Wasser im Verlaufe von 2—3 Tagen. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs geht diese Fähigkeit verloren und gleichzeitig zerbröckelt die Nickelmasse.

Auch Kobalt und Zinn verhalten sich ähnlich.

Aus Antimonchlorid scheidet sich nach Gore (1855, 1858) bei Anwendung einer Kupferanode explosives Antimon aus, welches etwas Antimonchlorid enthält. Es explodirt in Folge von Schlagen oder Ritzen unter gleichzeitiger beträchtlicher Erhitzung.

Noch manche andere Metalle enthalten von der Darstellung her Gase eingeschlossen, occludirt, die sie beim Erhitzen im Vacuum (durch einen elektrischen Strom) abgeben. So erhielt z. B. Dumas (1880) aus 200 g Aluminium, deren Volumen 80 ccm beträgt, 89,5 ccm Gas, und zwar 1,5 ccm Kohlensäure und 88 ccm Wasserstoff; aus 40 g Magnesium, deren Volumen 23 ccm beträgt, 28,1 ccm Wasserstoff, 1,9 ccm Kohlenoxyd und 1,5 ccm Kohlensäure.

Zwei gleichartige Metalle, von welchen das eine durch Glühen von absorbirtem Gas befreit wurde, gleichzeitig in angesäuertes Wasser eingetaucht, mit einem Galvanometer verbunden, zeigen nach Schröder (1841) einen rasch verschwindenden Strom.

Eine sonderbare Beobachtung wurde gelegentlich der Prüfung eines Luftthermometers von Fuess (1885) gemacht. Das Luftthermometer hatte ein metallenes Gefäß mit großer Oberfläche. Die berechnete Niveaudifferenz des Quecksilbers für 100° betrug 27,516 mm. Statt dessen wurden nacheinander folgende Werthe erhalten: 28,83, 26,31, 26,71, 26,21, 24,69, 22,54, 21,04 mm. Fuess vermuthet, dass es sich hierbei um Ablösung adsorbirter Gasschichten handelt, wobei aber die allmähliche Abnahme des Manometerstandes unerklärlich bleibt. Dass dieselbe nicht durch ein Entweichen von Luft bedingt sein konnte, war daraus zu

*) Verbrannter Stahl zeigt auf der Bruchfläche vereinzelte runde muschlige Flecken, sogenannte Krötenaugen, welche sehr hart sind und die Bearbeitung erschweren. (Williams, 1871.)

schließen, dass der Nullpunkt des Thermometers nach den Versuchen derselbe war wie vorher. Ein Glasgefäß zeigte die Erscheinung nicht.

O. Knopf (1885) führte den Nachweis, dass die Erscheinung nicht durch Deformation des Gefäßes in Folge des Druckes bedingt sein könne.

b) Diffusion von Gasen durch feste Körper.

In naher Beziehung zu der Absorption der Gase durch feste Körper steht nach Graham's Ansicht das Durchdringen durch dieselben, wenn auf der andern Seite ein leerer Raum oder ein anderes Gas sich befindet. St.-Cl. Deville und Troost haben diese eigenthümliche Erscheinung zuerst bei Platin und Schmiedeeisen in hoher Temperatur beobachtet. Es wurde eine Platinröhre ohne Naht in eine glasirte Porzellanröhre eingesetzt, der Raum zwischen beiden Röhren mit Porzellanstücken gefüllt und nun das Ganze durch Erhitzen in einem Ofen auf starke Glühhitze (etwa 1100°) gebracht. Wurde sodann durch die Platinröhre ein Strom von atmosphärischer Luft geleitet und gleichzeitig durch die Porzellanröhre ein Strom von Wasserstoffgas, so dass also die Platinröhre ringsum von Wasserstoff umspült war, so drang eine so erhebliche Menge von Wasserstoff durch das Platin hindurch, dass das aus der Platinröhre austretende Gas nicht mehr atmosphärische Luft, sondern ein Gemisch von Stickstoff und Wasserdampf war. Bei sehr hoher Temperatur fand sich außerdem noch überschüssiger Wasserstoff.

Es wurde ferner eine vollkommen dichte Eisenröhre mit zwei Kupferröhren mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate bezw. einem Manometer verbunden. Man ließ zunächst stundenlang unter gleichzeitiger starker Erhitzung Wasserstoff durch die Eisenröhre durchströmen und schloss dann die Gas zuführende Röhre ab, ohne die Erhitzung zu unterbrechen. Alsbald zeigte nun das Manometer Druckverminderung an, welche stetig immer mehr zunahm und schließlich nahezu gleich dem Barometerstande wurde. Es hatte sich also in dem Eisenrohre von selbst ein Vacuum hergestellt, indem der Wasserstoff durch die Wandungen nach Außen fortströmte, während die äußere Luft nicht umgekehrt ins Innere eindringen konnte. Nur etwas Stickstoff fand sich schließlich in dem Eisenrohre vor, als nach Beendigung des Versuchs der geringe Gasinhalt desselben analysirt wurde. Aus Anlass der von einem Arzte geäußerten Vermuthung, es könnten vielleicht eiserne Oefen gesundheitsschädlichen Einfluss ausüben, indem durch ihre Wandungen Kohlenoxydgas durchdringe, untersuchten Deville und Troost auch diesen Fall und fanden in der That, dass Kohlenoxyd durch glühendes Eisen durchdringen kann, wenn auch die Mengen nicht sehr beträchtlich sind.

Ein anderes Experiment, welches die Diffusion des Wasserstoffs sehr deutlich zeigt, wurde von Deville (1864) ausgeführt. Das eiserne Rohr wurde in ein luftdicht schließendes, mit Stopfen versehenes Porzellanrohr eingeschoben und letzteres in der Mitte zum Glühen erhitzt. Zunächst war der ganze Apparat mit Stickstoff gefüllt. Ließ man nun durch zwei in die Stopfen der Porzellanröhre eingesetzte Glasröhrchen einen Strom von Wasserstoff durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen beiden Röhren passiren, so trat sehr rasch in der Eisenröhre eine Vermehrung des Druckes, zuweilen auf das Doppelte, ein, und die Analyse des Gasinhalts ergab bis zu 80 % Wasserstoff. Je höher die Temperatur war, um so größer war auch die Wasserstoffmenge.

Cailletet (1864) ließ Stücke Flintenlauf platt walzen, an den Enden luftdicht verschweißen und dann längere Zeit zwischen Kohlen in einem Ofen glühen. Sie wurden dabei allmählich wieder, wenigstens in der Mitte, cylindrisch aufgetrieben, die Analyse des Gasinhalts ergab vorherrschend Wasserstoff. Eine bekannte, hiermit in Beziehung stehende Erscheinung ist die, dass größere Stücke von Schmiedeeisen im Schweißofen häufig Blasen treiben.

Bei Versuchen von Hannay (1881) erwiesen sich metallene Röhren, die mit Flüssigkeiten und Gasen gefüllt und luftdicht verschlossen waren, nach längeren Erhitzen meistens leer, obschon selbst eine sorgfältige Untersuchung keine Undichtigkeit nachweisen konnte.

Cailletet beobachtete, dass Eisen selbst im kalten Zustande für Wasserstoff durchlässig ist. Er löthete zu diesem Zwecke zwei gleichgroße aufeinanderliegende Eisenbleche an ihren Rändern zusammen, so dass ein geschlossener capillarer Hohlraum zwischen ihnen blieb und verband letztere durch eine Kupferröhre mit einer pneumatischen Wanne. Ließ er nun verdünnte Schwefelsäure von außen auf die Eisenbleche einwirken, so dass sich hier Wasserstoff bildete, so drang ein Theil desselben durch die Bleche durch und wurde durch die Kupferröhre in die pneumatische Wanne geleitet. Selbst ein Gegendruck von 350 mm Quecksilber vermochte den Durchgang des Gases durch das Eisen nicht zu hemmen. Zinkbleche, selbst sehr dünne, zeigten nicht im mindesten eine derartige Durchdringlichkeit für Wasserstoff.

Troost (1884) prüfte neuerdings die Graham'sche Vermuthung, dass die Erscheinung in naher Beziehung stehe zur Absorption der Gase bei Silber. Dasselbe vermag wenigstens im geschmolzenen Zustande sehr beträchtliche Mengen von Sauerstoff aufzunehmen. Er erhitzte zu diesem Zwecke verschlossene Silberröhren, welche evacuirt werden konnten in einer eisernen Muffel, durch welche verschiedene Gase geleitet werden konnten. In der That trat schon beim Siedepunkte des Selens eine merkliche Sauerstoffdiffusion ein, welche mit zunehmender Temperatur

stärker wurde, z. B. bei dem Siedepunkte des Cadmiums für eine 0,5 mm dicke Röhre pro 1 qcm in der Stunde 3,33 Liter. Um das Zusammenpressen der Silberröhren durch den äußeren Druck zu hindern, war in dieselbe eine starke Spirale aus Platindraht eingelegt.

Der elektrolytisch an einer Platinkathode abgeschiedene Wasserstoff vermag durch dieselbe ebenfalls theilweise durchzudringen, wie Crova (1864) und ebenso Root (1876) durch die Entstehung eines Polarisationsstromes zwischen einer reinen Platinplatte und der unbenutzten Seite der Platinkathode nachgewiesen haben.

c) Chemische Adsorption.

Setzt man ein Stück Schwefel Quecksilberdämpfen aus, so bildet sich auf dessen Oberfläche eine Schicht von Schwefelquecksilber. Brame (1881) beobachtete diese Erscheinung selbst bei Temperaturen von 0° bis 26°, wobei sich der Schwefel 1—2 m über der Quecksilberoberfläche befand. Ebenso schwärzt sich eine Silbermünze in Folge der Bildung von Schwefelsilber, wenn dieselbe längere Zeit in der Nähe von Schwefel aufbewahrt wird.

Derartige Thatsachen, die in großer Anzahl bekannt sind, stehen mit den eben besprochenen Absorptionserscheinungen in nahem Zusammenhang, unterscheiden sich indess davon dadurch, dass das Gas nicht in die Tiefe eindringt, sondern die neugebildete Verbindung den weiteren Zutritt desselben hemmt.

Während man nun in vielen Fällen angeben kann, welches die neue Verbindung ist, bleibt in anderen unentschieden, ob überhaupt eine chemische Verbindung eintritt oder nur eine Art Verdichtung des Gases.

Wird z. B. nach Waidle eine Silberplatte dadurch möglichst gereinigt, dass man sie mit frisch geglühtem Trippel polirt, so zeigt sie zunächst eine bläuliche Färbung, schon im Verlaufe einiger Stunden wird aber die Färbung eine bräunliche. Beim Poliren mit nichtgeglühtem Trippel oder solchem, welcher schon vor längerer Zeit geglüht wurde, erscheint die Platte sofort bräunlich, ja selbst bläuliche Platten erhalten durch nicht geglühten Trippel sofort die bräunliche Färbung. Es ist nicht nachweisbar, welche chemische Verbindung hierbei auf dem Silber entstehen kann.

Die ersten Beobachtungen über diese (nach Dubois-Reymond) Adsorption genannte Erscheinung machte Fontana. Hierauf folgten die Versuche von Morozzo, Rouppe und Norden (1800), und insbesondere die sehr eingehenden Arbeiten von Saussure (1814).

Von verschiedenen porösen Körpern, wie Kohle, Klebschiefer, Holzasbest, Bergkork, Hydrophan, Quarz von Vauvert, Schwimmquarz von

St. Ouen, gebranntem Gyps, mineralischem Lärchenschwamm ($CaCO_3$), Hölzern, Leinen, Wolle und Seide schienen die unorganischen mehr Stickstoff als Wasserstoff, die organischen umgekehrt mehr Wasserstoff zu adsorbiren.

Smith (1863), Hunter (1863, 1865, 1867, 1868, 1870, 1871, 1872), Blumtritt (1867), Chappuis (1861), Joulin (1881), Kayser (1881) u. A. setzten die Versuche fort, ohne dass dieselben indess zu einem klaren Ergebnis geführt hätten.

Nach Favre und Silbermann absorbirt 1 g Kohle 69,2 ccm HCl, 83,2 SO_2, 45,2 CO_2. Dabei entwickelt 1 g HCl 232,5 Cal.; 1 g SO_2 139,9; 1 g CO_2 129,6.

Später giebt Favre (1854) einige andere Werthe an, bemerkt aber, dass bei der großen Veränderlichkeit des Absorptionsvermögens dieselben nur unsicher sind. Von verschiedenen Kohlensorten (Faulbaum-, Pappel-, Buchs-, Eichen-, Guajac-, und Ebenholz) zeigt die dichteste das geringste Absorptionsvermögen. Am leichtesten wird absorbirt Ammoniak, hierauf folgen Salzsäure, schweflige Säure, Stickoxyd und Kohlensäure, wie schon Saussure gefunden hatte.

Neuere Messungen von Joulin (1880) bestätigen im Allgemeinen die früheren. Innerhalb gewisser Grenzen nimmt das Absorptionsvermögen proportional dem Drucke zu, dagegen mit der Temperatur ab.

Charles J. Baker (1887) versuchte über die Natur der Adsorption dadurch Aufschluss zu erhalten, dass er die von Kohle adsorbirten Gase wieder austrieb und sie chemisch analysirte. Dabei zeigten sich einige ganz unerwartete Resultate. Wurde feuchter Sauerstoff eine Stunde lang bei — 15° absorbirt, so konnte derselbe nicht wieder ausgetrieben werden, wenn man die Temperatur auf 0° oder + 12° erhöhte. Wird die Masse eine Woche lang auf 100° gehalten, so entweicht nur Kohlensäure. Bei Anwendung von trockenem Sauerstoff trat ein Entweichen von Gas erst bei 450° ein, und dieses Gas bestand hauptsächlich aus Kohlenoxyd mit nur geringen Mengen von Kohlensäure. Wasserdampf allein vermochte bei 100° mit Kohle keine Kohlensäure zu bilden. Vor dem Zulassen der Gase zur Kohle war dieselbe im Vacuum stark erhitzt worden. Das Entziehen des Gases geschah mit der Luftpumpe.

Für die chemische Natur des Adsorptionsvorganges sprechen besonders die Messungen der dabei frei werdenden Wärmemengen von Favre (1854). Die Wärmeentwicklungen stehen hiernach in gleicher Reihenfolge, wie die Absorptionsfähigkeiten und sind größer als die Condensationswärmen, so dass die Annahme, es erfolge eine Verdichtung der Gase zu Flüssigkeiten, zur Erklärung der thermischen Verhältnisse jedenfalls nicht ausreicht. Es fand sich für SO_2 die latente Condensationswärme = 88,3, die Absorptionswärme = 150,1, für N_2O die la-

tente Condensationswärme = 100,6, die Absorptionswärme = 148,3, für CO_2 die latente Condensations- + Erstarrungswärme = 138,7, die Absorptionswärme = 148,8. Bei CO_2 würde also nicht einmal die Annahme, das Gas gehe direkt in den festen Zustand über, genügend sein.

Die in porösen Körpern adsorbirten Gase können ferner Erscheinungen hervorrufen, die durch Druck allein nicht hervorzurufen sind. So z. B. vermag Sauerstoff, in gereinigter, frisch geglühter Kohle adsorbirt, schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, ebenso Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure und Wasser, Phosphorwasserstoff in Phosphorsäure und Wasser, die Alkohole in die entsprechenden Säuren, verschiedene Kohlenwasserstoffe in Kohlensäure und Wasser etc.

Ebenso verbindet sich von Kohle absorbirtes Chlor schon im Dunkeln mit Wasserstoff.

In einem Glasgefäß zersetzt sich Jodwasserstoff nach Hautefeuille schon bei relativ niedrigen Temperaturen und zeigt bereits bei 180° deutliche violette Färbung, gleichzeitig aber bildet sich auf dem Glase ein Niederschlag. Dass letzterer von wesentlichem Einfluss auf die Zersetzung ist, ergiebt sich aus der Abhängigkeit derselben von der Oberfläche des Glases, insofern sie sehr erheblich vergrößert wird, wenn das Gefäß mit grobem Glaspulver gefüllt wird. In noch höherem Maße wirkt Platinschwamm ein. Die bei Gegenwart desselben zersetzten Gasmengen sind

bei:	175°	195°	254°	440°	700°
in %:	10,5	17,5	18,7	19,5	22,2.

Leitet man über Platinschwamm ein Gemenge von Wasserstoff und Joddampf, so verbinden sich dieselben theilweise, bis derselbe Gleichgewichtszustand erreicht ist, wie bei Anwendung von Jodwasserstoff, während sie sich unter gewöhnlichen Umständen indifferent verhalten, selbst wenn man sie durch eine erhitzte Röhre strömen lässt. Wohl verbinden sie sich dagegen bei höherem Druck.

Schwefeldampf und Wasserstoff vereinigen sich bei Rothgluth unter Einwirkung von Bimsstein oder Kieselsäure. Aehnlich verhalten sich auch (nach Ditte) Gemische von Wasserstoff mit Brom- und Selendampf und zwar kann die Verbindung ebenso, wie durch die porösen Körper, auch durch Druck hervorgerufen werden.

Durch die Verdichtung von Gasen in porösen Körpern entsteht, wie bereits oben bemerkt, auch eine erhebliche Wärmemenge und in Folge davon Temperaturerhöhung, welche dazu führen kann, chemische Prozesse, welche die Verdichtung nicht allein erzeugen konnte, einzuleiten und dauernd zu unterhalten. So z. B. erhitzt sich mit Schwefelwasserstoff gesättigte Kohle beim Einbringen in Sauerstoff derart, dass bald eine Explosion unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure erfolgt.

Werden Ammoniak oder schweflige Säure und überschüssiger Sauerstoff über Platinschwamm geleitet, so geräth dieser in Gluth und bedingt dadurch langsame Verbrennung des Ammoniaks.

Stickoxyd mit überschüssigem Wasserstoff setzt sich in Ammoniak und Wasser um, Alkohol und Aetherdämpfe werden mit großer Leichtigkeit oxydirt, wozu übrigens schon ein heißer Glasstab ausreicht. Ebenso auch Wasserstoff. Die Davy'sche Glühlampe und Döbereiner's Feuerzeug sind allbekannte Anwendungen.

Nach Gmelin*) bewirken der Reihe nach folgende Metalle die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff immer schwieriger:

Iridium (schon bei gewöhnlicher Temperatur), Platin, Palladium, Gold (schwierig), Silber (noch schwieriger), Kobalt und Nickel (erst bei 300°), Kupfer und Eisen (erst bei 360°). Die Metalle besitzen die Eigenschaft in um so höherem Maße, je feiner sie zertheilt sind.

Magnus (1825) beobachtete, dass fein zertheiltes Eisen (durch Reduktion mit Wasserstoff aus Oxyd erhalten) an die Luft gebracht sich von selbst entzündet, ebenso Kobalt und Nickel. Werden die Metalle indess zuvor mit Kohlensäure behandelt, so dass sie sich mit einer Atmosphäre davon umgeben, so geht die Selbstentzündlichkeit verloren.

Mulder und van der Meulen (1883) leiteten ozonisirten Sauerstoff über Platinschwarz und machten dabei die Beobachtung, dass derselbe durch Einwirkung des Platins in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wurde. Es scheint hiernach das Ozon sich zunächst chemisch mit dem Platin zu verbinden, die entstandene Verbindung aber alsbald wieder in Platin und gewöhnlichen Sauerstoff sich zu trennen.

Konowalow (1885) zeigt, dass (bei 182°) dampfförmiges tertiäres Amylacetat zersetzt wird, wenn es in Berührung gebracht wird mit amorpher Kieselsäure, Baryumsulfat oder Calciumsulfat. Bei letzterem war der Grad der Zersetzung davon abhängig, wie lange es zuvor erhitzt worden war. Ebenso zeigten verschiedene Kohlenarten wesentlich verschiedene Wirkung, Chlornatrium dagegen gar keine. Geglühtes Platinblech war ohne Wirkung, wohl aber solches, das durch Waschen mit Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und nachheriges Trocknen gereinigt war.

Glaswolle wirkte zersetzend als solche, dagegen nicht mehr, nachdem sie zu Pulver zerrieben war. Tertiäres Amylchlorid erlitt in Röhren aus weichem Glas eine starke, in Röhren aus hartem Glas eine schwache Zersetzung. Bei Propylbromid und Isopropylbromid zeigte sich keine Zersetzung in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, wohl aber, wenn diese mit Asbest ausgefüttert wurden.

...dbuch der Chemie, I, 506.

Wird nach van t'Hoff (1884) Wasserstoffknallgas in ein thermometerartiges Gefäß eingeschlossen, in dessen Röhre zur Messung des Druckes durch einen Quecksilbertropfen eine kleine Luftsäule abgeschlossen ist, und nun im Dampf von siedendem Schwefel erhitzt, so beobachtet man an der Stellung des Quecksilbertropfens nach dem Wiedererkalten, dass eine partielle Vereinigung der Gase eingetreten ist. Die Abhängigkeit der gebildeten Menge von Wasserdampf von der Dauer der Erhitzung zeigte sich indess nicht in Uebereinstimmung mit den Forderungen der Theorie, auch fand sich, dass die Beschaffenheit der Gefäßwände von erheblichem Einfluss war, so dass sich die Vereinigung der beiden Gase in einem bereits einmal gebrauchten Gefäße sehr viel langsamer vollzog, als in einem noch neuen.

Durch diese sogenannten Contaktwirkungen wird eine Untersuchung darüber, bei welcher Temperatur ein glühender Draht Entzündung eines explosibeln Gasgemisches hervorrufen kann, sehr erschwert, insbesondere bei Anwendung einer abgeschlossenen Gasmenge. Denn schon ehe die Temperatur bis zur Explosionstemperatur ansteigt, findet langsame Verbrennung statt, somit muss sich bei dem geringen Volumen des angewandten Gefäßes die Zusammensetzung des Gemenges in Kurzem völlig ändern und das Gas unexplosibel werden.

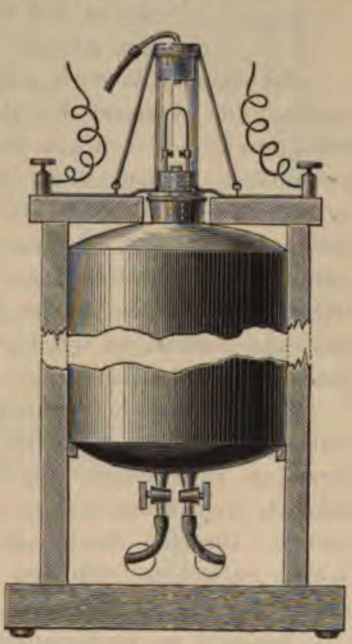


Fig. 389.

Bei Versuchen, welche ich in dieser Richtung ausführte*), musste deshalb dafür gesorgt werden, dass das Gas sich in der Nähe des glühenden Drahtes stetig erneuerte, d. h. es musste an diesem vorbeiströmen. Erfolgte alsdann aber eine Explosion, so war allerdings Gefahr vorhanden, dass sich dieselbe durch den zuleitenden Schlauch in den das explosible Gemisch enthaltenden Gasometer fortpflanze und gewaltige Verheerungen verursache. Diese Gefahr ließ sich aber leicht beseitigen durch Einlegen eines Bündels von Messingdrähten in das Zuleitungsrohr, welches den Querschnitt gerade ausfüllte, immerhin aber noch hinreichend porös war, um dem Gase leichten Durchgang zu gestatten.

*) Siehe Hauptbericht der preuß. Schlagwettercommission. III, 192. Berlin, Ernst u. Korn, 1886.

Anfänglich benutzte ich deshalb den in Fig. 389 (S. 87) dargestellten Apparat. Das Gas wurde aus dem gläsernen Gasometer in einen cylindrischen Blechbehälter übergefüllt, der in einem starkwandigen mit Thüre versehenen, hölzernen Kasten befestigt wurde. Der Boden des Behälters war mit Wasserzufluss- und Wasserabflussrohr versehen, auf der Seitenwandung befand sich ein Wasserstandszeiger, und die obere Bodenfläche endigte in einen Tubulus, der den Deckel des Kastens durchdrang und mit einem Kautschukstopfen verschlossen war. In letzteren war ein kurzes Messingrohr mit dem erwähnten Messingdrahtbündel eingesetzt und darauf ein zweiter Kautschukstöpsel geschoben, durch welchen von unten her zwei, in Klemmen endigende, starke Kupferdrähte hindurchgeführt waren. Die Backen dieser Klemmen (Fig. 390) waren mit starkem Platinblech belegt, so dass selbst intensive Hitze keine Oxydation und damit Verschlechterung des Contakts bewirken konnte.


Fig. 390.

Bei späteren Versuchen wurde der Blechbehälter des Apparates weggelassen, da während der zahlreichen früheren Versuche auch bei den heftigsten Explosionen kein Durchschlagen durch den schützenden Pfropf aus dünnen Messingdrähten stattgefunden hatte, ja sogar die Explosion sich nicht einmal durch einen engen Kautschukschlauch hindurch fortsetzen konnte. Das Gas wurde dann, wie die Fig. 393 (S. 90) zeigt, unmittelbar aus dem Gasometer in den Explosionsapparat übergeleitet. Von letzterem führte ein Schlauch das Gas in die (in der Figur dahinter stehende) Gasuhr, an welcher man vor Beginn jedes Versuches die Gasgeschwindigkeit ablas.

Dieselbe konnte dadurch regulirt werden, dass man den Wasserzufluss angemessen regulirte. Um jederzeit ein Urtheil über den Wasserzufluss zu erhalten, war in die Wasserleitung eine Flasche eingeschaltet, welche das Wasser in Form eines dünnen Strahles durchfließen musste. Dieselbe diente gleichzeitig dazu, etwa in dem zufließenden Wasser enthaltene Luftblasen zurückzuhalten, da sich diese in dem Luftraume derselben sammelten.

Nachdem in die Klemmen die Enden des zu untersuchenden Drahtes eingespannt waren, wurde der Glascylinder, in welchem die Explosion erfolgen sollte, aufgeschoben, auf das obere Ende ein zweiter Kautschukstöpsel aufgesetzt und das Ganze durch ein übergeschobenes elastisches Band fest zusammengehalten.

Zur Regulirung der Stromintensität diente ein Rheostat aus circa 100 m Eisendraht von 1,1 mm Durchmesser, der zickzackförmig auf

einem vertikal stehenden Rahmen ausgespannt war (Fig. 391). In der Mitte jeder Windung war ein kurzer Zweigdraht angelöthet, der in einen Quecksilbernapf endigte. Eines der freien Enden des Schließungsdrahtes wurde nun in einer Klemmschraube befestigt, welche mit demjenigen Napf in Verbindung stand, der den Anfang der Reihe bildete, das andere in einer zweiten, von welcher ein dicker Kupferdraht zu einer, der Reihe der Quecksilbernäpfe parallelen Quecksilberrinne führte.

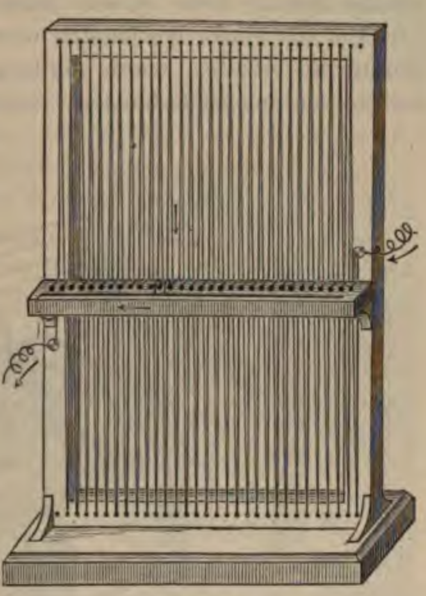


Fig. 391.

Je nachdem ein größerer oder kleiner Widerstand eingeschaltet, bezw. die Stromintensität vermindert oder vermehrt werden sollte, wurde die Rinne durch einen kleinen Kupferbügel mit einem mehr oder weniger vom Anfang entfernten Quecksilbernapf verbunden. Um dabei Stromunterbrechung und die dadurch bedingte Funkenbildung beim Uebergange von einem zu einem andern Quecksilbernapfe zu vermeiden, wurden zwei Bügel neben einander eingeschaltet und jeweils zunächst nur der eine versetzt und dann der andere nachgezogen.

Außer diesem Rheostaten, welcher natürlich nur stufenweise, nicht allmählich, Aenderungen der Stromstärke zuließ, war noch ein sogenanntes Rheochord eingesetzt, welches ersteren in der Art ergänzte, dass



Fig. 392.

die Aenderungen vollkommen continuirlich wurden. Zwei Eisendrähte, deren Widerstand zusammen etwas mehr betrug, als der einer Windung des eben beschriebenen Rheostaten, waren neben einander auf ein Brett gespannt und durch ein schweres Gewicht angezogen, um sie auch dann noch straff und genau parallel zu erhalten, wenn ihre Länge sich in Folge der thermischen Ausdehnung bei dem Stromdurchgang geändert hatte (Fig. 392).

Befand sich der Contaktwagen am rechten Ende, so wurde der bewegliche Contakt des großen Rheostaten um einen Quecksilbernapf versetzt, die Contaktrolle wieder zum Anfangspunkte zurückgeschoben und diese Operation so oft wiederholt, bis schließlich die Stromintensität die richtige Höhe erreicht hatte, d. h. Explosion erfolgte.

Um die einem bestimmten Grade des Glühens entsprechende Temperatur zu erhalten, wurde ein langer Draht von gleicher Dicke in einem, mit großen Spiegelglasfenstern versehenen Kasten aus Zinkblech zu gleich

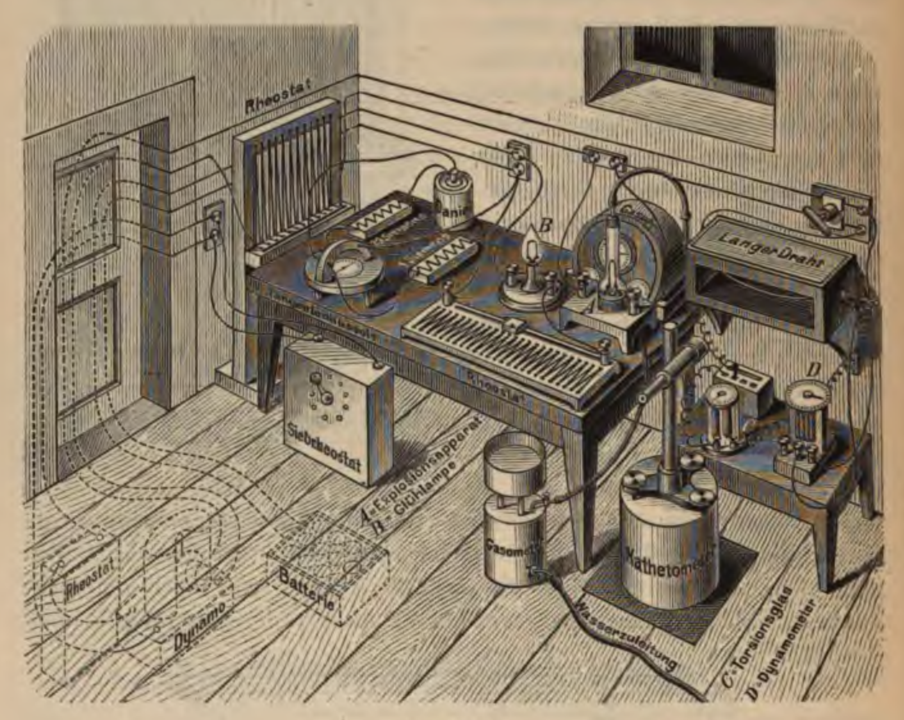


Fig. 393.

starkem Glühen gebracht und aus Stromstärke und Potentialdifferenz der Widerstand berechnet, welcher seinerseits nach der Siemens'schen Formel über die Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur gestattete, auch einen Schluss auf letztere zu ziehen. Gleichzeitig wurde auch mittelst eines Kathetometers der Pfeil der Senkung bestimmt, um aus der hieraus berechneten Ausdehnung mittelst des (als constant angenommenen) Ausdehnungscoefficienten einen zweiten, wenigstens angenäherten Werth der Temperatur zu erhalten, der zur Controle dienen konnte.

Da sich nun die Glühintensität des langen Drahtes nicht gleichzeitig

mit der des kurzen reguliren ließ, aus Mangel einer zweiten genügend starken Stromquelle, so wurde sie verglichen mit der Intensität einer kleinen Glühlampe, welche durch den Strom einer im Keller aufgestellten Batterie von 12 Grove'schen Elementen (in Fig. 393 punktirt angedeutet) gespeist wurde. Mittelst eines Rheostaten aus zickzackförmigen Windungen von Eisen- und Platindrähten mit stufenweise abnehmender Dicke, versehen mit einem stets gleichzeitig zwei Zacken berührenden federnden Schleifcontakt, wurde die Intensität dieses Glühlichts rasch so lange abgeändert, bis schließlich bei Beobachtung mit freiem Auge Uebereinstimmung mit dem Grade des Glühens des zu untersuchenden Drahtes gefunden wurde. An einer, in eine Abzweigung dieses Stromkreises (nebst einem Widerstande von 1 Siemens) eingeschalteten Tangenten-Bussole von Siemens (dünne Windungen) wurde alsdann die Stromstärke abgelesen. Es zeigte sich hierbei zwischen Rothgluth und Weißgluth eine so geringe Differenz in den Einstellungen der Nadel, dass, namentlich in Anbetracht der großen Reibung zwischen dem Hütchen der Magnetnadel und der tragenden Spitze, die Fehler zu groß geworden wären. Aus diesem Grunde wurde die Empfindlichkeit vergrößert durch Compensation der Ablenkung mittelst eines durch die dicken Windungen der Tangenten-Bussole in entgegengesetzter Richtung hindurchgesandten Stromes eines Daniell'schen Elementes, der durch einen eingeschalteten Widerstand (2,7 Siemens) auf passende Stärke reducirt war. War die Glühlampe hell weißglühend, der Schmelztemperatur des Platins entsprechend, so betrug die Ablenkung der Tangenten-Bussole $+58^\circ$. Floss kein Strom durch die Glühlampe, so betrug die Ablenkung -65°. Bei eben rothglühendem Kohlenfaden war die Ablenkung -48°, so dass zwischen Weißgluth und Rothgluth die immerhin ansehnliche Differenz der Ablesungen von 106° lag, gegen welche die Unsicherheit von 2° bis 3° bei der Einstellung ohne Bedeutung war.

Da der Grad des Glühens von im gleichen Stromkreise hinter einander geschalteten, gleichartigen, gleichdicken Drähten in Luft bekanntlich nicht von der Länge abhängt, so war es nicht nöthig, die Glühlampe direkt mit dem langen Drahte in dem Kasten zu vergleichen, der, wie früher beschrieben, zur Bestimmung der Temperatur auf Grundlage der Widerstandsmessung und der Messung der thermischen Ausdehnung diente, sondern es genügte die Vergleichung mit dem gleichzeitig eingeschalteten kurzen Drahte im Explosionsapparat, wenn nur der Glascylinder des letzteren entfernt wurde, so dass auch dieser Draht von Luft umgeben und von der wärmenden Wirkung der Hülle befreit war.

Aus dem mittelst Dynamometer und Torsionsgalvanometer bestimmten Widerstande des langen Drahtes und der mittelst des Kathetometers beobachteten Senkung und daraus berechneten Verlängerung ergab sich

die Temperatur des nach der Glühlampe regulirten langen Drahtes, folglich auch des kurzen im Momente der Explosion. Die erhaltenen Zahlen waren indess wenig übereinstimmend, so dass schließlich die endgültige Temperaturbestimmung in anderer Weise ausgeführt wurde.

Es wurden nämlich in den Explosionsapparat Drähte verschiedener Metalle mit bekanntem Schmelzpunkt eingesetzt und bei oxydirbaren Metallen gleichzeitig ein Strom von Wasserstoff durch den Apparat geleitet, um die Drähte gegen etwaiges Durchbrennen sicher zu stellen. Nun wurden die Drähte durch den galvanischen Strom bis zum Schmelzen erhitzt und im Momente des Schmelzens die Glühlampe auf gleiche Lichtintensität gebracht und dann die Ablenkung der Tangenten-Bussole festgestellt. Die Metalle nebst deren Schmelzpunkten waren: Silber 954°, Kupfer 1100°, Nickel 1400°, Eisen 1600°, Platin 1775°.

Das Nickel, welches nicht in Drahtform gebracht werden konnte, wurde im elektrischen Flammenbogen in einem in Retortenkohle eingegrabenen Grübchen geschmolzen.

Um auch noch niedrigere Temperaturen zu erhalten, wurden noch die Glühintensitäten von erstarrendem Jodkalium (666°) und Chlornatrium (776°) bestimmt, derart, dass diese Salze auf ein durch den galvanischen Strom zum Glühen erhitztes Platindrahtnetz aufgebracht wurden und nun die Stromintensität soweit vermindert wurde, bis eben die Erstarrung der in den Maschen hängenden Lamellen flüssigen Salzmasse begann.

Nach den so ausgeführten Beobachtungen findet eine Explosion, d. h. Fortschreiten der an einem Punkte eingeleiteten Zündung in dem Knallgase, wohl noch statt in dem Gemenge 1 : 7 (d. h. 1 Grubengas auf 7 Luft), aber nicht mehr in dem Gemische 1 : 6. Bei solchen grubengasreichen Gemengen zeigt sich also eine ziemlich scharfe Grenze der Explosibilität, und alle Versuche nahmen daher von dem Gemische 1 : 6 ihren Ausgang. Keineswegs so scharf ist die Grenze nach der Seite der luftreicheren Gemische. Je größer der Luftgehalt, um so schwächer werden die wahrnehmbaren Zeichen der Explosion (mechanische Wirkung, d. h. Abwerfen des Stöpsels an dem Explosionsapparat, Knall oder Geräusch und Lichterscheinung), und in den meisten der ausgeführten Versuche waren bei dem angegebenen kleinen Explosionsapparat diese Wirkungen mit dem Gemische 1 : 16 schon so schwach, dass es mit Schwierigkeiten verbunden war, zu erkennen, ob überhaupt Explosion eingetreten war oder nicht. Die Versuche schlossen deshalb mit diesem Gemische 1 : 16 ab. Dass aber auch noch luftreichere Gemenge explosionsfähig sind, geht aus Versuchen über die Wirkung von Oeffnungsfunken und von Funken der Elektrisirmaschine hervor. Es müsste also, um hier ganz zuverlässige Resultate zu erhalten, ein wesentlich größerer Explosionsapparat zur Anwendung kommen.

Die verschiedenen Formen der Zündung sind in den Fig. 394—396 bildlich dargestellt.

Die Fig. 394 stellt die Zündung in grubengasreichen, nicht explosiblen Gemengen dar. Man sieht über der hellglühenden Biegung des Drahtes eine sehr schwachleuchtende, durch beigemengten Platindampf etwas grünlich gefärbte Flamme.

Fig. 395 zeigt die Erscheinung bei explosiblen Gemischen. Man sieht von der oberen Biegung des Drahtes, welche (wenigstens im Allgemeinen) den heißesten Theil desselben bildet, eine grünliche Flamme

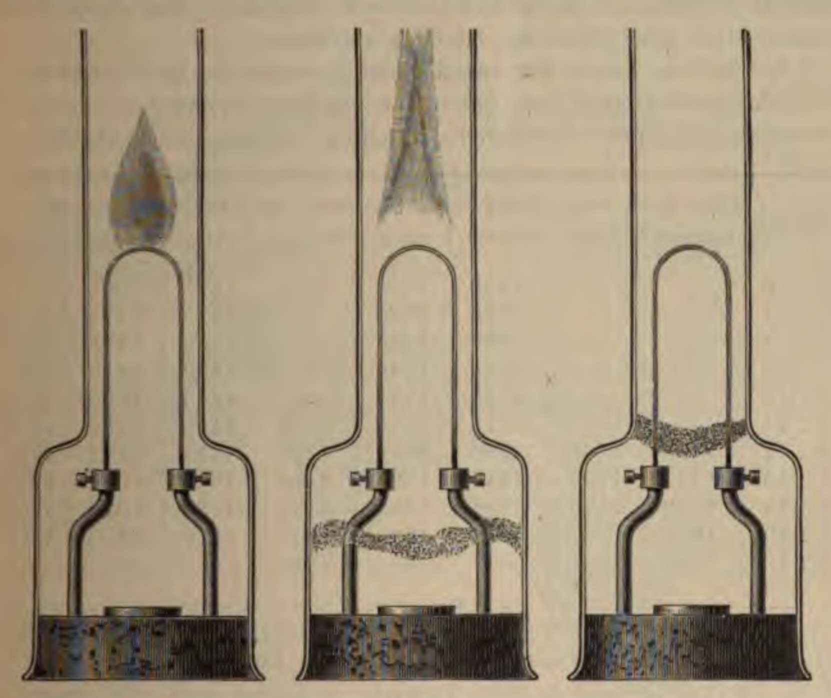


Fig. 394. Fig. 395. Fig. 396.

nach oben fortschreiten und eine blaue nach unten, bis der ganze Gasinhalt des Cylinders aufgezehrt ist. Manchmal bleibt dann die blaue Flamme unten an der Mündung der Einströmungsröhre oder noch tiefer an der Oberfläche des schützenden Pfropfens aus Messingdraht bestehen und muss jeweils durch Unterbrechung des Gasstroms ausgelöscht werden.

Fig. 396 zeigt die Zündung in sehr luftreichen Gemischen. An der rothglühenden Basis des Drahtes schwebt eine schwachblaue Flamme, welche alles Gas aufzehrt, ehe es in den oberen Theil des Cylinders gelangen kann. Die Flamme vermag sich aber selbst bei geringer

Gasgeschwindigkeit*) nicht in den unteren Theil des Cylinders fortzupflanzen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die beiden Flammen fortschreiten, dürfte bei dem Gemische 1 : 10 am größten sein, doch lässt sich dies ohne Messung nicht wohl beurtheilen. Bei luftreichen Gemischen tritt wohl der Fall ein, dass die Flammen, nachdem sie kaum entstanden, wieder erlöschen, dann aber, sobald neues Gas mit dem glühenden Draht in Berührung gekommen ist, sich wieder von Neuem bilden, abermals erlöschen u. s. f., so dass ein eigenthümliches vibrirendes Verbrennen eintritt, welches ein zischendes Geräusch verursacht, das oft allein erkennen lässt, dass überhaupt Zündung stattfindet.

Die Zahlen, welche für verschiedene Gasgemische und verschiedene Durchflussgeschwindigkeiten durch den Explosionscylinder als Zündtemperaturen (bei einer Versuchsreihe) erhalten wurden, sind nachstehende:

Gemisch	Draht von 0,15 mm		Draht von 0,5 mm		Draht von 0,95 mm		Drahtnetz	
	langsam	rasch	langsam	rasch	langsam	rasch	langsam	rasch
1 : 6	—	—	1550	1570	1570	1625	—	—
1 : 7	—	—	1520	1580	1455	1470	1270	1345
1 : 8	—	—	1580	1650	1500	1560	1160	1400
1 : 9	—	—	1660	1730	1345	1350	1350	1455
1 : 10	—	—	1725	1755	1310	1415	1080	1400
1 : 11	—	—	1615	1640	1280	1400	1280	1460
1 : 12	1700	1700	1590	1640	1330	1415	1160	1260
1 : 13	1700	1700	1540	1585	1260	1345	1080	1255
1 : 14	1670	1670	1485	1555	1175	1280	1010	1160
1 : 15	1670	—	1520	1590	1270	1470	1190	1360
1 : 16	1660	—	—	—	1380	—	—	—

In der Fig. 397 sind diese Zahlenwerthe graphisch dargestellt, derart, dass die Abscissen die Anzahl Volumtheile Luft angeben, welche auf einen Theil Grubengas in dem Gemische enthalten sind, die Ordinaten die Zündungstemperaturen.

Kurz zusammengefasst, können die bezüglich der Zündung durch glühende Drähte erhaltenen Resultate etwa in folgenden Sätzen ausgesprochen werden:

1) Kein Grubengasgemisch wird durch schmelzenden Silberdraht entzündet.

2) Kupfer zündet, soweit erkennbar, höchstens im Momente des Durchschmelzens. Möglicherweise erfolgt aber in einzelnen Fällen (Kupfer-

*) Im Folgenden ist nur allgemein angegeben »geringe« oder »große« Geschwindigkeit (langsam oder rasch), und darunter ist verstanden eine Geschwindigkeit von 13,0 bezw. 31,2 cm pro Sekunde.

Drahtnetz, Gemische 1 : 10 und 1 : 14) die Zündung kurz zuvor, so dass das Durchschmelzen die Folge der Explosionswärme ist.

3) Platindraht von 0,15 mm Durchmesser kann in Gemischen, die weniger als 11 Luft auf 1 Grubengas enthalten, durchgeschmolzen werden, ohne zu zünden; in luftreicheren Mischungen zündet er erst bei Temperaturen über 1650°, d. h. über dem Schmelzpunkte des reinen Eisens. Es ist dabei gleichgültig, ob das Gas langsam oder rasch an dem Drahte vorbeiströmt.

4) Platindraht von 0,5 mm Durchmesser entzündet das Gemenge 1 : 14 bei langsamem Gasstrom schon mit 1480°, d. h. bei einer Tem-

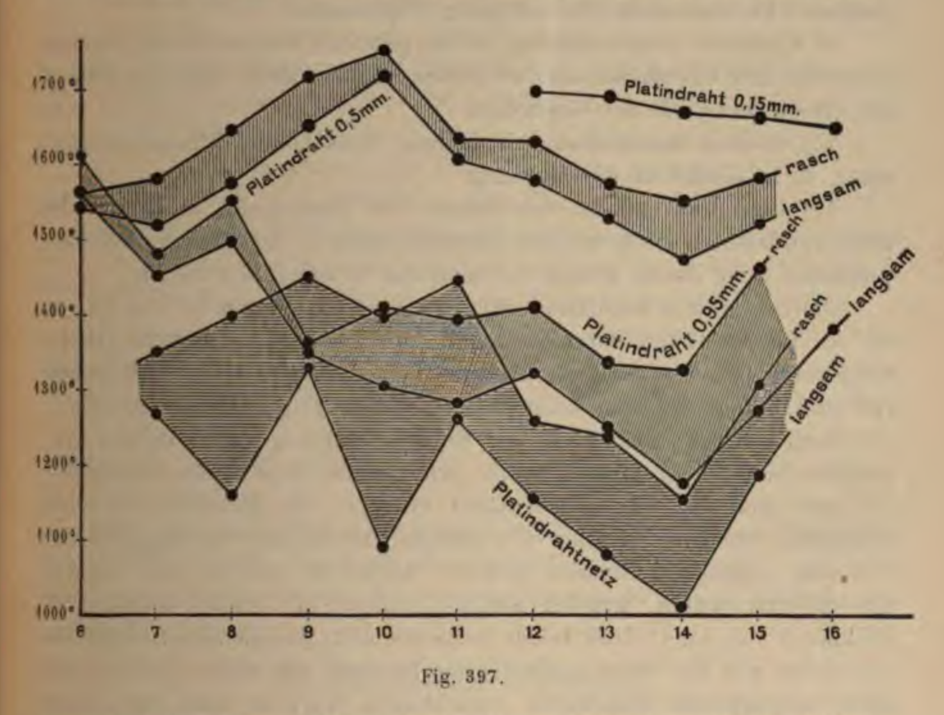


Fig. 397.

peratur, welche etwas höher liegt, als der Schmelzpunkt des Nickels. Er zündet erst bei Temperaturen über 1700°, d. h. in der Nähe der Platinschmelzhitze, wenn das Gemisch die Zusammensetzung 1 : 10 besitzt. Die Explosion ist dann am heftigsten. Für die übrigen Mischungsverhältnisse liegt die Zündungstemperatur zwischen diesen Grenzen. Bei langsamem Gasstrome erfolgt die Zündung stets bei niedrigerer Temperatur, als bei raschem.

5) Platindraht von 0,95 mm Dicke entzündet das Gemenge 1 : 14 bei langsamem Strome schon mit 1170°, d. h. wenig über dem Schmelzpunkte des Kupfers. Bei rascher Bewegung des Gases zeigt sich,

namentlich bei luftreichen Gemengen, die Zündungstemperatur wesentlich erhöht.

6) Platindrahtnetz zündet weit leichter, als alle einfachen Drähte. Das Gemenge 1 : 14 wird schon bei einer Temperatur etwas unter dem Schmelzpunkte des Kupfers entzündet, und bei einer nur wenig höheren Temperatur auch das stärkst explodirende Gemisch 1 : 10.

7) Das in allen Fällen am leichtesten entzündliche Gemisch ist das im Verhältnis 1 : 14.

8) Dem Gemenge 1 : 10 entspricht bei Platindraht von 0,5 mm Dicke ein Maximum, bei Platindrahtnetz ein Minimum der Entzündungstemperatur. Es verursacht die heftigsten Explosionen.

9) Glühende Drähte zünden bis zu gewisser Grenze um so leichter, je größer ihre Oberfläche; um so größer ist dann aber auch der Einfluss der Geschwindigkeit des Gasstroms.

10) Größere Geschwindigkeit bedingt stets höhere Zündungstemperatur, d. h. erschwert die Zündung.

11) Eisendraht zündet schwieriger als Platindraht, und zwar bei dünneren Drähten meist erst beim Durchbrennen in der Nähe des Schmelzpunktes. Sehr dünne Drähte brennen durch, ohne zu zünden.

12) Sämmtliche Resultate gelten für eine Gastemperatur von 15° bis 17° C. und mittleren Barometerstand. Die Zündungstemperatur (Drahttemperatur) scheint übrigens hiervon nicht wesentlich (d. h. innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Aenderungen) abhängig zu sein.

Gegen die Versuche war der Einwand zulässig, dass, da die Zündung in einem sehr kleinen Raume erfolgte (der Glascylinder fasste nur 42 ccm) und in strömendem Gase erfolgte, die Resultate vielleicht wesentlich verschieden seien von solchen, die bei Anwendung größerer, mit dem explosiblen Gemisch gefüllter Räume zu erhalten sein würden. Um dies zu prüfen, wurden einige Versuche mit einem Behälter aus Zinkblech von ca. 15 Liter Inhalt vorgenommen, dessen eine Seitenfläche (die Form war die eines quadratischen Prismas) mit einem großen, luftdicht aufgekitteten Glasfenster verschlossen war, so dass aus einiger Entfernung mit Hülfe des Fernrohres der Glühzustand des Drahtes bequem beobachtet werden konnte. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe (bei dem Gasgemisch 1 : 7) waren die folgenden:

a) Platindraht. 0,7 mm dick, 100 mm lang.

1) Rothgluth. Dieselbe dauerte nur kurze Zeit an, dann wurde die eine Hälfte rasch weißglühend. Nach Unterbrechung des Stromes glühte der Draht noch 25 Sekunden lang,
bei Wiederholung des Versuchs 16 – –
– – – – 14 – –.

In den beiden Wiederholungsfällen war die Temperatur

nicht bis zur Weißgluth, sondern nur bis zu heller Rothgluth gestiegen.

2) Weißgluth. Es erfolgte ebenfalls keine Zündung. Dauer des Nachglühens: 25 Sekunden. Wiederholt: 22 Sekunden.

3) Intensive Weißgluth. Ebenfalls keine Zündung. Dauer des Nachglühens: 32 Sekunden.

Der Strom wurde nun successive mehr und mehr verstärkt. Noch einmal wurden dann folgende Zeiten des Nachglühens beobachtet: 40, 44 und 43 Sekunden.

Nun wurde der Draht 5 Minuten lang ohne Unterbrechung in Weißglühhitze erhalten. Keine Explosion. Dauer des Nachglühens zweimal beobachtet: 11 Sekunden.

Der Strom wurde abermals stufenweise verstärkt. Es wurden folgende Zeiten des Nachglühens beobachtet: 15, 18, 20, 20, 20, 20, 21 Sekunden.

Zuletzt schmolz der Draht ab, ohne zu zünden.

b) Eisendraht. 1,1 mm dick, 100 mm lang.

1) Rothgluth. Weder Zündung, noch längeres Nachglühen. Trotz der größeren Masse des Drahtes betrug die Dauer nur 7 Sekunden.

2) Weißgluth. Ebenfalls weder Zündung, noch Nachleuchten.

3) Intensive Weißgluth. Der Draht brannte durch, und gleichzeitig erfolgte unter lautem Knall heftige Explosion. Der Blechbehälter wurde, ohne zu zerspringen, bauchig aufgetrieben, und der Stöpsel, unter Zerreißung des Bindfadens, mittelst dessen er befestigt war, also mit recht erheblicher Gewalt, fortgeschleudert.

Nach diesen Versuchen darf man wohl annehmen, dass die Größe des Gefäßes auf die Zündung ohne erheblichen Einfluss ist, dass sich damit naturgemäß nur die Wirkung der Explosion steigert, falls solche überhaupt eintritt.

d) Physikalische Adsorption.

Während bei den bis jetzt besprochenen Erscheinungen entweder eine offenbare oder versteckte chemische Bindung des Gases durch den festen Körper angenommen werden musste oder konnte, scheint noch eine Reihe von Thatsachen zu existiren, welche sich anscheinend nur durch die Annahme einer rein mechanischen Verdichtung des Gases an der Oberfläche erklären lassen, also einer derartigen Zustandsänderung, wie sie sonst nur durch Compression oder Abkühlung bedingt wird.

Legt man z. B. zwei Spiegelgläser aufeinander, so gleiten dieselben sehr leicht übereinander weg, als ob sie durch unsichtbare äußerst bewegliche Walzen von einander getrennt wären. Zum Theil beruht nun

diese Erscheinung, die offenbar durch die zwischengelagerte Luftschicht bedingt wird, darauf, dass beim Aufeinanderlegen der Gläser die Luft aus dem capillaren Zwischenraume nicht rasch genug entweichen kann. Allein auch nach sehr langem Lagern sind die Gläser noch nicht so zusammengewachsen, dass sie sich, wie man es erwarten sollte, wie ein einziges Stück verhalten.

Bekannt sind die Steinheil'schen Flüssigkeitsprismen, deren planparallele Fenster ohne Kitt auf dem Körper des Hohlprismas fest haften. Indess auch hier ist der Zusammenhang kein absoluter. Löst man die Platten (durch rasches Erwärmen) und sucht sie nach längerem Liegen wieder anzupressen, so haften sie nicht so gut, wie nach sofortigem Wiederansetzen.

Biewend (1842) beobachtete, dass zwei kleine, vor dem Löthrohr geschmolzene Goldkügelchen, unmittelbar nach dem Erstarren in Contakt gebracht, deutlich aneinander hafteten, dagegen nicht mehr, nachdem sie längere Zeit an der Luft gelegen hatten. (Analoges zeigt z. B. sog. Goldschwamm d. h. feinzertheiltes Gold, die Goldplombe der Zahnärzte, welche deshalb vor dem Einpressen ausgeglüht wird.)

Sucht man zwei Adhäsionsplatten auseinander zu reißen, so fühlt man den Widerstand einer Kraft, welche gewöhnlich Adhäsion genannt wird. Zum Theil ist diese Kraft bedingt durch den Luftdruck, da beim Auseinanderziehen der Platten zunächst ein luftverdünnter Raum zwischen ihnen entsteht, der erst relativ langsam verschwindet, in dem Maße als die äußere Luft in den engen Zwischenraum hineinströmt, zum Theil mögen geringe Verunreinigungen der Platten als Klebemittel dienen, und, selbst den günstigsten Fall vorausgesetzt, wird eben der adsorbirten Luftschicht halber innige Berührung, d. h. Zusammenwachsen, nur an einigen wenigen Punkten eintreten, wie man dies bei Anwendung planparalleler Glasplatten durch Bildung Newton'scher Farbenringe um die betreffenden Punkte deutlich wahrnehmen kann.

Unter Adhäsion wird somit die sehr variable Kraft des Zusammenhanges zweier nur in loser Berührung stehender Körper verstanden. Sie ist um so größer, je inniger die Berührung, je weniger zwischengelagertes Gas vorhanden ist, und geht schließlich, wenn der Contakt allenthalben vollkommen geworden ist, über in »Cohäsion«, wenn die beiden Körper gleichartig sind, oder in »Grenzcohäsion«, wie ich es kurz nennen will, wenn sie verschiedene Natur besitzen.

Dass dies wirklich der Fall ist, beweisen sehr evident die schönen Versuche von W. Spring. Bei diesen wird ein grobes oder feines Pulver der betreffenden Substanz, dessen einzelne Theilchen mit kaum merklicher Kraft aneinander haften, langsam und genügend lange einem Drucke ausgesetzt, der ausreicht, sie so zu deformiren, dass sich ihre Grenz-

flächen dicht aneinander schmiegen*). Bei besonders sorgfältigen Versuchen wird die Pressung in einem Raume (vergl. Fig. 74, Bd. I, p. 107) vorgenommen, aus welchem die Luft mittelst einer Luftpumpe möglichst gut entfernt ist.

Nachstehend einige Beispiele.

1) Blei. Feilspähne von Blei im Vacuum unter 2000 Atmosphären zusammengepresst, wachsen zu einer compakten Masse zusammen, die sich nicht von einem massiven gegossenen Block unterscheiden lässt. Bei 3000 Atmosphären vermag das Blei dem Drucke nicht mehr zu widerstehen, sondern dringt wie eine Flüssigkeit in Form äußerst dünner Lamellen an allen Spalten des Apparates heraus und der Kolben sinkt nach und nach bis zum Boden der Höhlung.

2) Wismuth. Feines Wismuthpulver bei 6000 Atmosphären zusammengepresst giebt einen Block, der von einem Block geschmolzenen Wismuths nicht zu unterscheiden ist und ganz die gleiche krystallinische Struktur besitzt. (Vermuthlich wandelt sich das Wismuth bei diesem Druck in eine andere feste Modifikation um.)

3) Zinn. Zinnspähne wachsen wie die vorigen bei 3000 Atmosphären Druck zu einer compakten Masse zusammen. Bei 5000 fängt sie an zu den Ritzen herauszuquellen, hört aber bald wieder auf, fängt bei 5500 Atmosphären von neuem an zu fließen, hört nochmals auf u. s. w., bis bei 7500 Atm. das Fließen continuirlich wird.

4) Zink. Bei 260 Atmosphären tritt noch keine Schweißung ein, bei 700 Atmosphären zeigen sich Anfänge derselben, man kann den Block herausnehmen, aber schon bei schwachem Druck zwischen den Fingern zerfällt er in Staub. Unter einem Mikroskop mit 50facher Vergrößerung kann man noch deutlich die Hohlräume zwischen den einzelnen Körnern erkennen, welche sich erst in wenig Punkten berühren. Bei 2000 Atmosphären ist die Verbindung bereits so fest, dass man den Block mit der Feile bearbeiten kann, doch beim Eintreiben eines Meißels zerbricht er. Auf der Bruchfläche kann man mittelst des Mikroskops noch immer Hohlräume sehen, doch sind sie bereits beträchtlich kleiner. Bei 4000 Atmosphären sind nur noch sehr wenige zu entdecken, und bei 5000 Atmosphären ist der Zusammenhang ein vollkommener geworden. Man kann nun den Block kräftig in einen Schraubstock einspannen, ihn befeilen oder mit dem Meißel bearbeiten, ebenso wie einen durch Gießen erhaltenen Block. Bei 130° comprimirt, erfolgt die Schweißung noch leichter und der Bruch wird krystallinisch.

5) Kupfer (und Aluminium) schweißen bei einem Druck von 6000 Atmosphären.

*) Theilweise mag dabei auch ein Verschränken oder Ineinanderhaken der Theilchen eintreten.

6) Schwefel (oktaedrisch) schweißt vollkommen bei 3000 Atmosphären.

7) Kohle (amorph) schweißt auch beim größten erreichbaren Drucke nicht. Beim Nachlassen des Druckes nimmt sie genau wieder das frühere Volumen ein, besitzt also einen merkwürdig hohen Grad von Elasticität. Graphit schweißt schon bei 5500 Atmosphären.

8) Manganhyperoxyd giebt bei 5000 Atmosphären einen Block, der vollkommen natürlichem Pyrolusit gleicht.

9) Thonerde wird bei 5000 Atmosphären zu einer durchscheinenden Masse. Bei stärkeren Drucken beginnt sie zu fließen. Gelbes und rothes Quecksilberoxyd schweißt bei 4000 Atmosphären, reagirt aber auf das Eisen der Cylinderwände, indem es diese oxydirt und daher Quecksilber abscheidet.

10) Kieselerde (feiner Sand) zeigt kaum Spuren von Schweißung, selbst bei stärkstem Druck.

11) Rothes Quecksilberjodid schweißt bei 4000 Atmosphären zu einer deutlich krystallinischen Masse zusammen.

12) Kupfervitriol erscheint in fein pulverisirtem Zustande bekanntlich weiß, bei 3000 Atmosphären wird die Masse an einzelnen Stellen am Rande blau, bei 4000 Atmosphären blassblau, bei 6000 Atmosphären ist die Farbe wieder völlig blau und die Masse durchscheinend. Die Substanz reagirt aber, wenn auch ganz trocken, auf die Wände des Cylinders.

13) Stärke verwandelt sich bei 6000 Atmosphären trocken comprimirt in eine glasige, theilweise durchscheinende Masse; nasse Stärke kann nicht comprimirt werden, da sie aus den Fugen des Apparates herausquillt.

14) Eosin verwandelt sich bei 4000 Atmosphären in einen zusammenhängenden grünglänzenden Block.

15) Torf verwandelt sich bei 6000 Atmosphären in eine Masse, die ganz der Steinkohle gleicht, Steinkohle selbst schweißt bei gleichem Druck.

16) Salmiakpulver wird durch einen Druck von 4000 Atmosphären zu einer fast durchsichtigen, harten, hornartigen Masse zusammengeschweißt, ebenso geben Chlorkalium und Chlornatrium bei 5000 Atmosphären fast glasartig durchsichtige Blöcke.

17) Salpeter giebt bereits bei 2000 Atmosphären eine zusammenhängende Masse, bei 3000 wird dieselbe plastisch wie Wachs.

18) Kalkspath giebt bei 6000 Atmosphären zusammenhängende Blöcke, doch ist der Zusammenhang ein sehr lockerer.

19) Kohlensaures Blei schweißt auch beim größten Drucke nicht im mindesten.

In Berücksichtigung der adsorbirten Gasschichten macht Landsberg (1854) darauf aufmerksam, dass alle Messungen der Reibung zwischen festen Körpern nicht die wahre Reibung derselben geben können, sondern vielmehr im Wesentlichen die innere Reibung oder Zähigkeit der zwischen den Körpern befindlichen Gas- oder Flüssigkeitsschicht, weshalb denn auch entsprechend dem variablen Charakter der letzteren die Messungen oft beträchtlich von einander divergiren, wie schon Coulomb*) beobachtete.

Seine eigenen Worte sind:

»Wenn Metalle mit einigem Druck ohne Zwischenmittel auf einander gleiten, so findet mitunter jene eigenthümliche Erscheinung statt, welche unter dem Namen »Fressen« jedem Techniker bekannt ist. Die anfängliche Beschaffenheit der reibenden Oberflächen wird dadurch wesentlich verändert. Partikelchen des einen Körpers setzen sich fest in die Oberfläche des andern gleitenden Körpers hinein, vereinigen sich zu mehr oder weniger kugelförmigen Hervorragungen, die zahnartig eingreifen und bei der Bewegung Rillen erzeugen. Glatte Oberflächen rauhen sich durch Fressen derart, dass der neue Bewegungswiderstand den anfänglichen oft mehrfach übertrifft.

»Es giebt Umstände, welche das »Fressen« begünstigen, andere, die es zu verhindern scheinen. Bringt man ein paar Metallplatten zusammen, welche soeben polirt und vollständig gereinigt sind, so zeigt sich die erwähnte Erscheinung meistens sofort, während sie nicht oder doch weniger leicht eintritt, wenn die Flächen einige Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt waren. Ich habe mich durch vielfache Versuche von dieser Thatsache überzeugt. Diese Wahrnehmung, die aufmerksamen Beobachtern wohl kaum entgehen konnte, scheint gleichwohl nicht die Beachtung gefunden zu haben, die sie verdient. . . .

»Man denkt sich, die Reibung entstehe durch ein Heben und Senken des Oberkörpers über ein Conglomerat von schiefen Ebenen, aus denen die Oberflächen der reibenden Körper bestehen sollen. Nehmen wir an, dass das Ineinandergreifen der Unebenheiten theilweise Abnutzung der Hervorragungen zur Folge haben soll, oder dass ein elastisches Nachdrücken erfolge, so würde daraus wohl ein Verlust an lebendiger Kraft gefolgert werden können. Denken wir uns die Reibung aber nur als ein Auf- und Abgleiten auf fester, wellenförmiger Bahn, bei der die Summe der Erhebungen gleich Null ist, so muss das, was auf der einen Seite an lebendiger Kraft verloren geht, auf der andern Seite gewonnen werden. Eine ähnliche Einwendung hat auch schon John Leslie gemacht, der deshalb den Reibungswiderstand aus der unaufhörlichen

---

*) Théorie des machines simples, pag. 4.

Formänderung der sich berührenden Oberflächen, die das Bestreben haben sollen, sich allen kleinen und zufälligen Verschiedenheiten des Contaktes anzupassen, herleitet.

»Musschenbroek*) glaubt, das Fressen trete dann ein, wenn die Körper mit solcher Geschwindigkeit aneinander gleiten, dass die Hervorragungen nicht mehr Zeit haben, sich zurückzubiegen, sondern abbrechen**).«

Landsberg's Ansicht ist dagegen folgende:

»Die Gassphäre umgiebt die Körper von allen Seiten, wie eine schützende Hülle und empfängt daher zunächst alle äußeren Einwirkungen. Bei Berührung fester Körper bildet sie eine Zwischenlage, die die Annäherung bis zu einer gewissen Grenze gestattet, die aber durch den Druck allein nicht ganz vernichtet werden kann, daher die innige Berührung der festen Massen verhindert. Tritt neben dem Drucke gleichzeitig eine Verschiebung in der Richtung der Berührungsflächen ein, so kann die Continuität der Gasschicht stellenweise allerdings durchbrochen werden und es offenbart sich dies durch eine erhebliche Erhöhung der Molekularattraktion, Erhöhung des Reibungswiderstandes. Wie fest die Gasschicht von den Körpern aber im Allgemeinen gehalten wird, geht schon aus dem Umstande hervor, dass glatte Körper lange Zeit ohne Schädigung derselben auf einander gleiten können. Unter dem Einflusse des Druckes können die Unebenheiten geglättet, die oberflächigen Schichten verdichtet werden, Erscheinungen, die sich durch den veränderten Metallglanz zu erkennen geben, ohne dass die Gasschicht verloren geht. So lange dies vermieden wird, findet keine Abnutzung statt. Ich kann hier wieder an das Poliren mittelst des Polirstahls erinnern. Unter dem Einfluss der Erwärmung ändert sich der Sachverhalt häufig. Die Wärme, indem sie die Repulsivkräfte vermehrt, vergrößert die Entfernung der Centra der Moleküle. In weit höherem Maße, als dies bei den festen Körpern sichtbar wird, ist es bei den Gasen der Fall. Dadurch wird ein großer Theil der adhärenten Gasschicht zerstört und eine größere Annäherung der benachbarten Körper gestattet. Erwärmte Körper auf einander gleitend, zeigen viel leichter das Phänomen des »Fressens«, als dieselben Körper bei niederer Temperatur. Der Reibungswiderstand bei trockener Reibung erhöht sich mit der Erwärmung oft sehr merklich.

»Nach meinen Erfahrungen hat die erste Condensationsschicht, die cohärente Wasserhaut, in weit minderem Grade die Fähigkeit, bei der Reibung eine dauernde Zwischenlage zu bilden und jene innige Berührung zu verhindern, als deren Ergebnis sich das Fressen darstellt. Als

*) Essay de physique. Leyde 1739.

**) Vergl. auch Morin, Nouv. expériences sur le frottement, faites à Metz 1831 und Rennie, Dingl. Journ. 34, 165. 1829.

eine leicht zu wiederholende Beobachtung führe ich hier nur an, dass eine frisch geschabte oder gut gereinigte Metallplatte sich mit einem Polirstahle nicht wohl glätten lässt, ohne dass Metalltheile an dem Stahle adhäriren und die Politur verderben. Das Glätten gelingt aber sehr wohl, sobald die gereinigte Metallfläche einige Zeit der Luft und dem Lichte ausgesetzt war. Ich erwähne hier des Lichtes, weil es mir schien, als begünstige dasselbe die Bildung der späteren Gassphäre.

»Bei Bearbeitung geebneter Metallflächen greift die Feile im ersten Augenblicke kaum an. Es macht sich ein leichtes Gleiten ohne erhebliche Abnutzung bemerkbar. Erst wenn die obere dünne Metalllage und mit ihr die Gasschicht entfernt ist, stellt sich ein merklich erhöhtes Angreifen ein, welches sich auch durch einen erhöhten Widerstand bei der Bewegung der Feile dem Gefühle deutlich kundgiebt. Der anfängliche Zustand des Gleitens wird sofort wieder erzeugt, wenn man die frische Metallfläche mit den Fingern berührt oder kurze Zeit Körper darauf legt, welche mit Gassphären umgeben sind. In diesem Falle erfolgt durch energische Condensation die schnelle Bildung einer neuen Schicht.

»Die Adhäsionsvorgänge, welche zu der Erscheinung des Fressens führen, kommen nicht nur bei der gleitenden, sondern auch bei der wälzenden Reibung vor: sie sind es, die bei Walzwerken, welche mit einigem Druck arbeiten, die Abnutzung erzeugen, ein atomweises Herausreißen einzelner Theilchen, das bei trockener Wälzung sehr merklich auftritt und auch durch Schmiermittel nicht ganz vermieden werden kann *).« . . . .

Giebt man nun diese Ansichten von Landsberg als richtig zu, nimmt man namentlich an, was allerdings sehr unwahrscheinlich ist, dass bei der Reibung fester Körper in keiner merklichen Weise Zusammenwachsen der reibenden Theile an einzelnen Punkten eintritt, so würde daraus im Verein mit den Messungen Coulomb's folgen, dass das Gesetz der inneren Reibung solcher durch Adsorption verdichteter Gasschichten nicht dasselbe ist, wie für Gase, welche durch Druck oder Abkühlung verdichtet wurden, es müsste somit der Verdichtungszustand ein wesentlich anderer sein.

Durch sorgfältige Experimente haben neuerdings Warburg und v. Babo (1877) die Coulomb'schen Resultate durchaus bestätigt gefunden, so dass an der Verschiedenheit der Reibungsgesetze nicht zu zweifeln ist.

Die Experimente wurden in der Weise ausgeführt, dass eine mit einem aufgehängten Magneten in Verbindung gebrachte Quarzlinse mit einer feststehenden Glasplatte in Contakt gebracht wurde, so dass bei

---

*) Die älteren Ansichten über die Reibung, vollständig von Amontons bis Morin, siehe in Brix, Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfleißes in Preußen. Jahrg. 16.

den Schwingungen des Magneten die Linse sich um ihre Axe auf der Glasplatte hin- und herdrehte und durch die hierbei erzeugte Reibung die Schwingungen des Magneten dämpfte. Aus der Abnahme der Schwingungen des Magneten konnte also die Größe der Reibung gefunden werden und durch mikroskopische Beobachtung der zwischen Linse und Platte auftretenden Newton'schen Ringe auch die Größe der Berührungsfläche. Die Belastung der Linse betrug 87 g. »Bei diesem Druck war die Mitte der Newton'schen Ringe im weißen Licht gebildet von einem nahezu gleichförmig schwarzen Kreise, der am Rande scharf in das Weiß erster Ordnung absetzte. Der Durchmesser dieses Kreises betrug nach mikroskopischer Messung 0,022 cm. Legt man die Linse unbelastet auf die Glasplatte, so ist die Mitte der Newton'schen Ringe schwarz und man erhält einen allmählichen Uebergang in das Weiß erster Ordnung. Aus dem Verhalten, welches die belastete Linse bei den Reibungsversuchen zeigt, ist zu schließen, dass bei der angewandten Belastung die Gläser an der Berührungsstelle eine merkliche Zusammendrückung erleiden, was auch nach dem Elasticitätscoefficienten des Glases erwartet werden konnte.«

Die benutzten Gläser und Linsen waren von Steinheil angefertigt.

»Zur Beurtheilung der Güte der Politur solcher Gläser diene die Angabe, dass eine derartige Linse von 1500 mm Krümmungshalbmesser auf eine ebensolche Quarz- oder Glasplatte unter mäßigem Druck aufgelegt, nachdem die Gläser trocken abgerieben worden sind, die Erscheinung des Anspringens zeigt.«

Würde nun die Reibung zwischen Linse und Platte durch eine Flüssigkeits- oder Gasschicht nach den normalen Gesetzen bedingt, so müsste der Betrag der Reibung an jeder Stelle proportional sein der relativen Geschwindigkeit, mit welcher die beiden Körper über einander hingleiten, thatsächlich ergaben die Experimente dagegen, dass sie von der Geschwindigkeit (nach dem Coulomb'schen Gesetze) unabhängig ist.

»Wir haben uns durch Versuche mit einem ganz anderen Apparate überzeugt, dass bei einer Distanz der Flächen gleich $^1/_4$ Wellenlänge noch keine Annäherung an das genannte Gesetz zu bemerken ist.«

Hierzu ist allerdings noch hinzuzufügen, dass die beiden reibenden Körper nicht in Luft aufbewahrt wurden, sondern in destillirtem Wasser und erst unmittelbar vor dem Versuch herausgenommen und mit einem reinen leinenen Tuche sorgfältig trocken gerieben wurden. Ließ man sie längere Zeit hindurch trocken liegen, so wurde die Reibung wesentlich größer (selbst doppelt so groß) und außerdem zeigte sich dann ein langsames Abnehmen der Reibung mit wachsender Geschwindigkeit, während bei frisch getrockneten Körpern eher eine Abweichung im entgegengesetzten Sinne beobachtet wurde.

Was nun die Erklärung des Coulomb'schen Gesetzes, die Unabhängigkeit der Reibung von der Geschwindigkeit, anbetrifft, so schließen sich Warburg und v. Babo derjenigen Ansicht an, nach welcher die Reibung »auch bei den bestpolirten Oberflächen herrührt von Unebenheiten der Oberfläche, welche, wenn auch außerordentlich klein, dennoch, wie aus dem Verfahren beim Poliren hervorgeht*), jedenfalls vorhanden sind« und verzichten völlig auf die Annahme einer Zwischenschicht. Ein zwingender Grund hierfür scheint indess nicht vorzuliegen**).

Experimente anderer Art, welche zeigen, dass auf Oberflächen verdichtete Gasschichten sich wesentlich anders verhalten können, als freie Gase, sind diejenigen über Tröpfchenreibung. Die Berührung zwischen Tröpfchen und geriebenem Körper ist völlig ausgeschlossen und doch wird letzterer stark elektrisch, wie dies durch freie Gasströme, auch durch äußerst heftige, nicht zu erzielen ist.

Interessante Beobachtungen hierüber machten Elster und Geitel (1887), nachdem schon zuvor Faraday (1843), Hoppe (1885) und Sohncke (1886) die Thatsache selbst festgestellt hatten.

Ich gebe einige Stellen aus der Abhandlung von Elster und Geitel wörtlich wieder:

»In ausgezeichneter Weise wirken die Blätter von Tropaeolum majus, Caladium antiquorum, sowie sämmtlicher Tulpenarten, überhaupt junge Blätter verschiedener Pflanzenspecies. Führt man ein solches mit dem Goldblattelektroskop leitend verbundenes Blatt in die Wasserstaubwolke des Zerstäubers ein (etwa 4—6 cm von der Oeffnung), so fahren die Goldblättchen energisch auseinander. Die Elektricität erweist sich als negativ. Leitet man das Blatt zur Erde ab und fängt die von ihm reflektirten Tröpfchen mittelst einer isolirten, mit dem Elektroskop verbundenen Metallplatte auf, so erhält man eine positive Ladung.

»Der Versuch lässt sich in der Weise noch auffallender gestalten, dass man eine ganze Pflanze (am besten eignet sich hierzu wohl Caladium antiquorum) isolirt aufstellt und über eine frische Blattfläche derselben den Wasserstaub gleiten lässt. Wendet man hierbei die Vorsichtsmaßregel an, über die Mündung des Zerstäubers einen zur Erde abgeleiteten Stanniolring mittelst eines durchbohrten Korkes aufzuschieben, wodurch man die Influenz der elektrisch gewordenen Pflanze auf die Ausströmungsöffnung sehr vermindert, so gelingt es leicht, kleine Funken aus der Pflanze zu ziehen und ein Hollundermarkpendel in Bewegung zu setzen.

*) Hugo Schröder, Ueber die Struktur geschliffener und polirter Oberflächen. Beilage z. Tageblatt der 49. Versammlung deutscher Naturforscher in Hamburg, p. 75.

**) Es wäre von Interesse, die Versuche mit Gläsern zu wiederholen, deren Oberfläche nicht durch Poliren, sondern durch Schmelzen geglättet ist. (O. L.)

»In dem Maße, als der Wachsüberzug durch die gleitenden Tropfen entfernt wird, lässt die Erregung nach und verschwindet (am Goldblattelektroskop beobachtet), sobald das Blatt vollständig benetzt wird.«

Statt der Blätter konnten auch mit Wachs, Schellack etc. überzogene Metallscheiben verwendet werden, doch waren dann in Folge der guten Isolation dieser Ueberzüge die Erscheinungen wesentlich complicirter. Selbst ein einzelner, großer, über eine solche Platte herabrollender Tropfen war genügend, um deutliche Elektricitätsentwicklung zu veranlassen.

»Es sei noch bemerkt, dass man sich von dem elektrischen Zustande der Tropfenbahn auf der Platte leicht dadurch überzeugen kann, dass man dieselbe, nachdem sie vom Strahle getroffen wurde, mit Lycopodium bestäubt. Der durch die Tropfen elektrisirte Streifen hebt sich dann deutlich ab. Ganz besonders eignet sich hierzu, ihrer dunkeln Färbung wegen, eine mit Schellack überzogene Kupferplatte.«

Körper, welche noch viel weniger als mit Wachs oder Schellack überzogene Platten von Wasser benetzt werden, sind über 180° erhitzte Metalle, welche das sog. Leidenfrost'sche Phänomen zeigen. Wie erwartet, zeigten solche Körper die Elektrisirung durch Wassertröpfchen in ganz besonders hohem Maße.

»An einem eisernen Stativ wurde ein mit feiner, vertikal nach unten gerichteter Ausflussöffnung versehenes Gefäß befestigt, unter demselben befand sich ein Löthkolben, den wir bis zur Temperatur des schmelzenden Bleis erhitzten und leitend mit dem Tropfgefäß verbanden, während die ganze Vorrichtung auf einem Isolirschemel stand. Da Tropfgefäß und Auffangeplatte hier metallisch verbunden sind, so war jede Influenzwirkung auf die fallenden Tropfen ausgeschlossen. Solange der Löthkolben nicht erhitzt war, zeigte das Elektrometer selbst bei ziemlich rascher Aufeinanderfolge der Tropfen auch nicht eine Spur elektrischer Ladung an, obwohl die Tropfen vom Löthkolben herab frei zur Erde fielen. Nachdem der Kolben bis zum Schmelzpunkt des Bleis erhitzt war, wurde die Flamme entfernt und der Tropfenfall eingeleitet. Es zeigte sich sofort eine starke negative Elektrisirung des Kolbens, die mit Spiegel und Skala nicht mehr zu messen war und daher mindestens 10 Daniell betrug. Die Erregung dauerte noch beim Schmelzpunkte des Zinns an, wurde aber mit zunehmender Abkühlung schwächer und schwächer, während zugleich die Dampfbildung bei jedem einzelnen Tropfen zunahm. Lösten sich die Tropfen energisch in Dampf auf, so wechselte die Ladung des Kolbens ihr Zeichen; er zeigte jetzt eine positive Ladung von ca. 5 Daniell. Mit weiter sinkender Temperatur wurde auch diese Erregung immer schwächer und schwächer und erlosch, wenn vollkommene Benetzung eintrat. Die Temperatur des Kol-

bens war dann soweit gesunken, dass Schwefel eben noch geschmolzen wurde, betrug also ca. 112° C.« . . . .

»Bläst man mittelst eines Zerstäubers Wasserstaub durch ein 3 cm langes und 1 cm weites, stark erhitztes Messingrohr (man führt dasselbe zweckmäßig durch einen Metallschirm und hält es durch eine Gebläseflamme auf hoher Temperatur, so giebt eine in passender Entfernung von der Röhre hinter dem Schirme aufgestellte, isolirte Metallscheibe Fünkchen bis zu 1 mm Länge.

»Eine Flüssigkeit wie Aether, deren Siedepunkt niedrig liegt, elektrisirt Körper von 30° bis 40° C. Temperatur bereits negativ, während kältere Körper positiv elektrisch werden, wenn sie von Aether eine Reibung erfahren.

»Alkohol giebt bei hohen Temperaturen sehr starke negative Werthe; ein Zeichenwechsel beim Sinken derselben ist von uns nicht beobachtet worden.«

Besonders deutlich tritt das Vorhandensein adsorbirter Gasschichten zu Tage bei capillarer Ausbreitung von Tropfen auf frisch gereinigten und mehr oder minder lange abgelagerten festen Körpern bei den Steighöhen in Capillaren und bei der Krystallisation übersättigter Salzlösungen, woran sich schließlich noch die, erst später zu betrachtenden, übersättigten Gaslösungen anreihen.

Diesen Einfluss adsorbirter Gase auf die Benetzbarkeit fester Körper beobachteten schon Faraday und Degen (1836). Letzterer fand z. B., dass Schlacken, welche unter Wasser zerschlagen wurden, auf der Bruchfläche stets vollkommen benetzt wurden, dass Uhrgläser, Platin- und Silberplatten erst durch Erhitzen benetzbar wurden.

Nach Waidele werden die condensirten Tröpfchen um so flacher, je leichter das adsorbirte Gas vom Wasser gelöst werden kann.

Wesentlich in Betracht kommen die adsorbirten Gasschichten auch bei manchen technischen Arbeiten, z. B. bei der Fabrikation von Amalgamspiegeln, beim Leimen, Löthen und Kitten. Ein haltbarer Kitt muss nicht allein passende Zähigkeit, Elasticität und thermischen Ausdehnungscoefficienten haben, er muss namentlich auch die Fähigkeit besitzen, die die Körper bedeckende Gasschicht aufzulösen. Wird z. B. geschmolzenes Siegellack auf eine kalte polirte Metallplatte gedrückt, so haftet es nicht, obschon es sich der Platte sehr innig anschmiegt. Die äußerste Oberfläche verliert in diesem Falle in Folge der raschen Abkühlung zu schnell die Fähigkeit, die Gasschicht aufzunehmen. Anders verhält es sich, wenn das Metall soweit erwärmt wird, dass das Siegellack für einige Zeit darauf flüssig bleibt und Zeit hat, die Gasschicht, die in Folge der Erwärmung ohnehin geringer ist, in sich aufzunehmen. Landsberg bemerkt:

»Der alte Gebrauch, den Siegelring vor der Anwendung mit den Lippen zu netzen, hat den Zweck, die Zwischenschicht zu verstärken und die Gefahr des Haftens zu mindern. Mörtel, nasser Thon u. s. w. haften, weil diese Körper in dem halbflüssigen Zustande die Fähigkeit besitzen, die Gasschichten zu absorbiren.«

Um Platin zu amalgamiren, ist es nach Krouchkoll (1884) nöthig, dasselbe nach sorgfältiger Reinigung mit kochender Salpetersäure mehrmals bis zum Weißglühen zu erhitzen.

Aluminium amalgamirt sich nur, wenn es unter Quecksilber mit einem Messer abgeschabt wird oder wenn es nebst Quecksilber in einer mit angesäuertem Wasser gefüllten Zersetzungszelle als Kathode dient.

Ebenso verhält sich Eisen.

Beim Löthen und Kitten ist allerdings, wie es scheint, Beseitigung der adsorbirten Gasschichten nicht einzige Bedingung der Haltbarkeit, es scheint vielmehr, insbesondere beim Löthen, nöthig, dass der Körper oberflächlich angegriffen werde, sich im Loth etwas auflöse. Beim Erstarren wachsen dann aus der Oberfläche des Körpers in das geschmolzene Loth, welches nun wenigstens dicht an der Oberfläche eine übersättigte Lösung des Körpers darstellt, kleine Kryställchen desselben heraus, zwischen welche diejenigen des erstarrenden Lothes hinein wachsen, sich damit verfilzend und verschränkend, und damit die Festigkeit der Verbindung wesentlich erhöhend.

Dürre (Die Anlage u. d. Betrieb d. Eisenhütten, XXVI, 1886) betrachtet geradezu Verlöthung als Beweis, dass die betreffenden Metalle im Stande sind, eine Legirung zu bilden, wie folgende Stellen zeigen:

»Eine solche Zinn-Eisenlegirung entsteht auch beim Eintauchen blankgescheuerten Eisens in geschmolzenes Zinn auf der Oberfläche der eingetauchten Gegenstände und veranlasst das spätere Anhaften des metallischen Zinns. Auf diesem Verhalten beruht der technische Prozess der Weißblechfabrikation sowie der Verzinnung von Eisenwaaren. . . . .

»Eine gewisse Legirungsfähigkeit von Kupfer und Eisen ist jedenfalls da und wird schon durch die bekannte Praxis, Eisen mit Kupfer oder Messing zu löthen, bewiesen. Auch ein älterer Vorschlag, Eisen durch Eintauchen in geschmolzenes Kupfer mit einer festanhängenden Kupferhaut zu überziehen, basirt auf der Legirungsfähigkeit beider Metalle.«

Möglicherweise sind derartige adhärirende Gasschichten auch die Ursache, dass in manchen Fällen übersättigter Lösungen oder unterkühlter Schmelzflüsse die Krystallisation dadurch eingeleitet werden kann, dass man an einer Stelle die Gefäßwände reibt und dadurch die condensirte Gasschicht entfernt.

Schon Berzelius bemerkte, dass, wenn eine übersättigte Lösung

von doppeltphosphorsaurem Magnesia-Ammoniak auf einer Glastafel ausgebreitet wird und man mit Feder oder Bleistift Schriftzüge auf der Tafel beschreibt, diese bleibend hervortreten, indem alsbald alle berührten Stellen der Tafel sich mit Krystallen bedecken. Waller (1846) machte später die gleiche Beobachtung bei Mischungen von Platinchlorid mit Salpeter und Salpeter mit Weinsteinsäure oder Weinsteinsäure mit Aetzkali.

Mohr (1856) entdeckte die Erscheinung nochmals bei einer verdünnten Lösung von Weinsteinsäure mit Salzsäure.

Besonders eingehende Versuche hat Gernez ausgeführt.

Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Ammoniumarseniat, Kaliumbiacetat, Ammoniumborat, Calciumbromür, Calciumchlorür, Eisenchlorür, Magnesiumchlorür, Chloralhydrat, Ammoniumphosphat und Natriumphosphat konnten nicht nur durch Einbringen eines Stückchens der festen Substanz zur Krystallisation gebracht werden, sondern auch durch Erschütterungen. Bei anderen Substanzen, bei denen leicht Uebersättigung eintritt, unterschwefligsaurem Natron, Natriumcarbonat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat, Alaun und Bleiacetat, konnte Gernez nicht einmal durch Zersprengen einer Glasthräne in denselben die Uebersättigung aufheben.

Sehr interessant ist ein Versuch mit überschmolzenem Phosphor, der von Schröder wiederholt und bestätigt wurde. Während man bei den früheren Versuchen, namentlich denjenigen von Berzelius u. A., den Einwand erheben kann, dass vermuthlich die reibende Spitze kleine Stäubchen der festen Substanz enthielt und die Krystallisation durch diese veranlasst sei, so dienten bei dem letzterwähnten Versuche nicht nur gewöhnliche Drähte als reibende Körper, sondern auch solche, von denen man sich ganz besonders überzeugt hatte, dass sie ohne Reibung nicht im Stande waren, die Krystallisation einzuleiten. Schröder bemerkt hierüber:

»Inaktive und aktive Platindrähte in eine $1^1/_2$ Zoll lange Säule von unter Wasser, welches mit etwas Kali versetzt war, befindlichem überschmolzenem Phosphor wiederholt eingesenkt und herausgezogen, bringen denselben bei etwa 34° bis 32° nicht zur Erstarrung; aber in Folge der leisesten Berührung des Bodens oder der Seitenwand des Gefäßes mit dem eingesenkten Platindraht beginnt die Erstarrung sofort. Phosphor in einem Glasröhrchen unter Alkohol gebracht und im Wasserbade bis 43° erwärmt, blieb, nachdem das Wasserbad, in welchem sich das Rohr befand, bis 35° abgekühlt war, durch Einsenken von aktivem und von inaktivem Platin flüssig, erstarrte aber sofort bei Berührung des Glasbodens mit dem Platin.«

Auch bei mikroskopischen Untersuchungen hat man nicht selten Gelegenheit zu sehen, dass Uebersättigung durch Reibung aufgehoben

werden kann, wenn man nämlich das als Deckglas dienende Uhrglas unter einigem Druck auf dem Objektträger hin- und herschiebt. Die Krystallisation beginnt dann in der Mitte des Präparats, da, wo das Uhrglas den Objektträger wirklich berührt und reibt, obschon diese Stelle ringsum von übersättigter Lösung umgeben ist und somit nicht etwa während des Reibens von außen Kryställchen dahin gelangen können.

Beispielsweise wird die Lösung von Trinitrometakresol in heissem Amylalkohol beim Erkalten stark übersättigt. Hat man ein Tröpfchen solcher Lösung auf dem Objektträger des Mikroskops mit uhrglasförmigem Deckglas bedeckt, so kann man dadurch, dass man letzteres mit kräftigem Druck auf dem Objektträger hin- und herschiebt, leicht die Bildung massenhafter Krystallnadeln veranlassen. (O. L. 1882.)

Ganz ebenso verhält sich die Lösung von Triphenylmethan in heißem Anilin. Man kann dabei deutlich erkennen, dass sich die Kryställchen vorwiegend an den Stellen ansetzen, wo in Folge der Reibung ein Ritz im Glase entstanden ist. (O. L. 1881.)

Ein anderer hierher gehöriger Versuch mit Bromblei wurde bereits auf Seite 494 Bd. I beschrieben.

Nach Isambert (1870) vermag die Verbindung $CdSO_4 \cdot 6NH_3$, welche beim Ueberleiten von Ammoniak über Cadmiumsulfat entsteht, letzteres in variablen Mengen durch Oberflächenwirkung zu binden. Untersucht man nämlich die Dissociationstension derselben, so bleibt sie bei Volumvergrößerung zunächst nicht constant, sondern erst von dem Momente an, bei welchem sich alles oberflächlich festgehaltene Ammoniak verflüchtigt hat.

O. Schumann (1888) suchte die Existenz einer adsorbirten Gasschicht dadurch nachzuweisen, dass er einen Quecksilberfaden in ein Capillarrohr einbrachte, die Länge desselben maß, dann den Quecksilberfaden wieder entfernte, durch Erhitzen und Evacuiren die adsorbirte Gasschicht beseitigte und die gleiche Quecksilbermenge abermals einbrachte. Je größer die Dicke der Gasschicht gewesen war, um so mehr musste nun der Quecksilberfaden verkürzt erscheinen. Das Resultat war indess ein negatives, es zeigte sich keine wahrnehmbare Längenänderung, woraus zu schließen ist, dass (bei Luft und schwefliger Säure) die Dicke der adsorbirten Schicht kleiner sein muss als 0,0007 mm.

Nach Quincke (1858) bestände die Adsorption nicht in Bildung einer scharf abgegrenzten verdichteten Schicht, sondern in Bildung einer Schicht, deren Dichte einen stetigen Uebergang bildet von der Oberfläche des festen Körpers bis zum freien Gase.

5. Gaslösungen.

a) Uebersättigte Gaslösungen.

Ebenso wie ein Krystall, mit geeigneten Flüssigkeiten in Contakt gebracht, wachsen oder sich auflösen kann, kann auch eine Gasblase in einer Flüssigkeit größer oder kleiner werden oder sich indifferent verhalten, und ganz entsprechend dem ersten Falle nennt man auch hier die Flüssigkeit eine mit Gas übersättigte, wenn die Menge des Gases zunimmt, untersättigt, wenn ein Theil davon verschwindet, in der Flüssigkeit sich auflöst, wie die Erhaltung des Gesammtgewichtes nachweist.

Noch mehr als dem Gleichgewichte zwischen Krystall und gesättigter Lösung gleicht der Sättigungszustand bei Absorption von Gasen dem Gleichgewichtszustande zwischen den beiden Schichten bei beschränkt mischbaren Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Aether. Da, wie später gezeigt wird, continuirliche Uebergänge zwischen Gas- und Flüssigkeitszustand möglich sind (nicht aber zwischen Gas und Krystall), so erscheint dieser Vergleich außerdem als der naturgemäßere.

Eine wesentliche Verwandtschaft beider Vorgänge würde freilich erfordern, dass die Flüssigkeit auch in dem Gase bis zu gewissem Grade löslich sei, was ohne Weiteres nicht ersichtlich ist.

Wir beschränken deshalb unsere Betrachtungen zunächst auf die Lösung des Gases in der Flüssigkeit und fassen in erster Linie den Sättigungspunkt ins Auge.

Derselbe ist ähnlich wie der der Lösung eines festen Körpers von der Temperatur und dem Drucke abhängig, doch nimmt die Sättigungsconcentration in der Regel nicht wie in diesem Falle mit der Temperatur zu, sondern ab, was dem früher erwähnten Princip von Le Chatelier entspricht, insofern die Lösung unter Wärmeentbindung, nicht unter Wärmeabsorption, wie die der festen Körper erfolgt.

In hohem Maße ist die Löslichkeit auch von dem Drucke abhängig, was der großen Volumänderung bei der Lösung entspricht, ebenso wie die Aenderung der Löslichkeit fester Körper, welche im Allgemeinen nur sehr unbedeutende Volumänderungen hervorrufen, ebenfalls nur unbedeutend ist.

Kirchhoff (1858) hat aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie folgende Beziehung zwischen der Absorptionswärme Q eines Gases in Lösung und der Aenderung des Absorptionscoefficienten β mit der Temperatur T Grad berechnet:

$$Q = -\frac{g \cdot R \cdot T^2}{J} \cdot \frac{\partial \log. \text{nat.} \beta \cdot R}{d T}.$$

Dabei ist g das Gewicht des in der Gewichtseinheit Flüssigkeit aufgelösten Gases, R die Constante des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes und J das mechanische Wärmeäquivalent. Die Formel liefert indess bis jetzt keine mit der Erfahrung hinreichend übereinstimmenden Werthe*).

Mit Luft oder irgend einem Gase bei gewöhnlichem Drucke gesättigte Flüssigkeiten sind sofort übersättigt, sobald man sie in einen Raum mit geringerem Luftdrucke oder höherer Temperatur bringt.

Das Freiwerden eines Gases aus übersättigter Lösung ist ebenso, wie die Krystallisation von übersättigten Salzlösungen und aus gleichen Gründen Gegenstand sehr vieler Arbeiten gewesen. Schon in den ältesten Zeiten hat man z. B. dem Entweichen von Kohlensäure aus Sauerwässern oder anderen moussirenden Getränken viele Aufmerksamkeit geschenkt. Nach Gernez (1866 und 1867), der sich besonders eingehend mit diesem Thema beschäftigte und Schröder (1869), der dessen Arbeiten wiederholte und fortsetzte, rühren die ersten eigentlichen Untersuchungen von Oerstedt (1806) her, bei deren Veröffentlichung Gehlen bemerkte, dass er mit Dr. Schuster schon im Jahre zuvor ähnliche Versuche ausgeführt habe.

Im Jahre 1837 hat auch Schönbein eine Reihe merkwürdiger Beobachtungen in seiner Abhandlung »Ueber das Verhalten der salpetrigen Säure zu dem Wasser und eine damit in Verbindung stehende eigenthümliche Dampfbildung« veröffentlicht. Ferner haben sich Gmelin und v. Liebig (1839) in jener Zeit gelegentlich mit der Frage des Moussirens der Getränke beschäftigt.

Schönbein erkannte bereits, dass die Ausscheidung von Gasblasen aus Gaslösungen in ähnlicher Weise durch Einbringen, wenn auch nur minimaler Quantitäten von Luft (adhärirende Luftschichten) bewirkt wird, wie die Krystallisation einer übersättigten Salzlösung durch Einbringen kleiner Kryställchen. Tomlinson (1867) glaubt allerdings, dass sogenannte Nuclei, d. h. feste Partikelchen, die Ursache seien, doch scheinen alle späteren Untersuchungen die ältere Ansicht von Schönbein zu bestätigen.

Man hat auch geglaubt, dass die Wirkung von Gasblasen auf übersättigte Gaslösungen auf einer Anziehungskraft der Gasblasen beruhe, oder dass das Gas der Blase sich auflöse und dafür einen entsprechenden Theil des absorbirten Gases verdränge, oder dass die Rauhigkeiten der Körper, an welchen die Gasbläschen haften, eine Attraktion auf die Flüssigkeit ausüben und so das Gas in Freiheit setzen, allein alle diese Ansichten beruhen auf unhaltbaren Vermuthungen und dürfen als durch spätere Versuche endgültig widerlegt gelten.

*) Die Formel ist in den von Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie I, pag. 751 u. ff. gewählten Bezeichnungen gegeben.

Einige hübsche Versuche, welche darüber kaum Zweifel lassen, wurden von Gernez ausgeführt. Wird ein Stück Glas unter Wasser, welches mit Kohlensäure übersättigt ist (Selterswasser) zerbrochen, so bedecken sich nach und nach alle Theile der Glasstücke mit Kohlensäurebläschen, mit einziger Ausnahme der frischen Bruchflächen. Verwendet man zu der Hervorrufung der Gasausscheidung einen schwammigen oder porösen Körper, so ist die Natur desselben, falls er nur genügend lange trocken gelegen hatte, ziemlich gleichgültig. Eine schwammige Masse aber, die man durch Fällung in der Flüssigkeit selbst (unter Luftabschluss) erzeugt, z. B. ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, ist ohne Einfluss.

Nicht ganz ohne Einfluss ist übrigens das Gas, welches die Poren erfüllt, wie Gernez durch Einführung eines kleinen, mit verschiedenen Gasen gefüllten Glashütchens nachwies. In kohlensäurehaltigem Wasser ist z. B. die anfängliche Gasabscheidung rascher, wenn das Hütchen Luft, als wenn es Kohlensäure enthält, ganz entsprechend dem Dalton-schen Gesetze, nach welchem für die Absorption der Kohlensäure nicht der Druck über der Flüssigkeit lagernder Luft, sondern der Partialdruck der dieser Luft beigemischten Kohlensäure maßgebend ist. Hiernach findet umgekehrt bei Abwesenheit von Kohlensäure in der Luft so lange Gasausscheidung statt, bis dieser Partialdruck der Kohlensäure in der Glasglocke erreicht ist, d. h. der Druck in derselben nimmt fortwährend zu, bis schließlich ein Theil des Gases unten über den Rand der Glocke vortritt, sich abschnürt und als Blase aufsteigt, worauf sich der Vorgang, natürlich langsamer, wiederholt, bis aller Ueberschuss an Kohlensäure entwichen ist. Die meisten Körper veranlassen schon in Folge des unsichtbaren dünnen Gasüberzuges, von welchem unter Adsorption die Rede war, die Gasausscheidung, selbst wenn gar keine Poren vorhanden sind.

Schröder (1869) bemerkt hierüber Folgendes:

»Am gleichförmigsten bedeckt sich in einer übersättigten Flüssigkeit ein Draht, z. B. ein Platindraht, mit Blasen, wenn derselbe vorher zwischen dem dicht anliegenden Zeigefinger und Daumen durchgezogen wurde. Ich werde so behandelte Drähte kurzweg aktive nennen. Ziemlich gleichförmig aktiv erweisen sich auch solche Drähte, welche ein paar Mal durch die Haare des Kopfes hindurchgezogen oder an der Stirne gerieben wurden; minder gleichförmig aktiv sind sie, wenn sie mit Leinwand, Papier, Pergamentpapier, Baumwolle, Tuch, Seide oder sonst einem Körper, den ich versucht habe, abgerieben wurden. . . .

»Die unreinen festen Oberflächen sind aktiv, weil sie beim Einsenken in übersättigte oder überhitzte Flüssigkeiten an vielen Stellen anhaftende Luftschichten mit in die Flüssigkeit hineinziehen. Es folgt

hieraus, dass auch die Benetzung durch eine Flüssigkeit dieser Aktivität vollkommen parallel gehen müsse. Dies ist in der That der Fall.

»Wird ein aktiver dünner Draht aus der Flüssigkeit etwas rasch ausgehoben, so bleibt dieselbe perlschnurartig an demselben hängen und die einzelnen Tröpfchen fließen an dem Draht bei Vertikalstellung desselben nicht gleichförmig ab. Das Gleiche tritt ein, wenn ein solcher Draht in destillirtes Wasser getaucht und aus demselben mäßig rasch ausgezogen wird. Wird dagegen ein reiner oder inaktiver Draht aus der Flüssigkeit ausgehoben oder in destillirtes Wasser getaucht und aus diesem herausgezogen, so fließt die hängenbleibende Flüssigkeit bei Vertikalstellung des Drahtes gleichförmig über dessen ganze Länge ab. Inaktivität und gleichförmige Benetzung, Aktivität und ungleichförmige Benetzung gehen völlig parallel. Es geht dies so weit, dass sich an einem inaktiven Draht ein einziger aktiver Punkt, an welchem sich in einer übersättigten Gaslösung ein Bläschen entwickelt, sofort auch durch mangelnde Benetzung sichtbar machen lässt. Berührt man z. B. einen frisch ausgeglühten Platindraht an einer einzigen Stelle mit dem Finger, so entwickeln sich in einer übersättigten Lösung an dieser einzigen Stelle Bläschen. Taucht man nun diesen Draht in das Wasser und zieht ihn rasch heraus, so fließt das anhängende Wasser bei Vertikalstellung und Umkehren von beiden Seiten nur bis an diese Stelle, bleibt aber hier, weil sie nicht benetzt wird, als Tropfen hängen. Es ist dieser Doppelversuch, eine aktive Stelle sichtbar zu machen, von überraschender Empfindlichkeit und Präcision. . . .

»In irgend einer mehr oder weniger mit Gas gesättigten Lösung, wenn man sie über einer Eisenplatte auf ein Drahtnetz gestellt oder im Eisenfeilbad über einer Gaslampe erwärmt, bemerkt man die Ueberziehung eines aktiven Drahtes mit Blasen gewöhnlich erst bei einer Temperatur von 26° bis 40°. Es ist dies jedoch nur eine Folge ungenügender Sättigung mit Gas oder zu raschen Ansteigens der Temperatur. In völlig gesättigten Lösungen lässt sich die Aktivität schon bei einer Erwärmung um 2° bis 3° erkennen, wenn man nur im Sandbad oder durch Verkleinerung der Flamme langsam genug erwärmt, um die Zeit abzuwarten, bis die feinen Bläschen, welche die aktiven Drähte überziehen, für das freie Auge sichtbar werden.«

Ebenso wie übersättigte Salzlösungen z. B. auch dadurch hergestellt werden können, dass man das Metall in Säure auflöst oder einen Niederschlag durch Zusammenbringen geeigneter Reagentien erzeugt, so entsteht eine übersättigte Gaslösung, worauf Schröder besonders aufmerksam macht, stets auch dann, wenn zwei Flüssigkeiten zusammengebracht werden, die durch gegenseitige chemische Einwirkung ein Gas erzeugen und dies nur in beschränktem Maße absorbiren können.

»Wird z. B. Coaksthurmschwefelsäure, d. h. die Kammersäure, welche sehr reich an einer farblosen Verbindung von salpetriger Säure mit Salpetersäure ist, mit einer hinreichenden Menge von Wasser verdünnt, so entweicht unter Erwärmung und Aufbrausen salpetrige Säure und Stickstoffoxydgas und die Flüssigkeit nimmt eine grünblaue Färbung an. Diese Flüssigkeit erweist sich nachher auch noch in niederer Temperatur in hohem Grade als mit salpetriger Säure und Stickstoffoxydgas übersättigt. Werden Lösungen eines kohlensauren Alkalis mit einem Ueberschuss von Säure vermischt, so entweicht unter lebhaftem Aufbrausen Kohlensäure. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist in hohem Grade mit Kohlensäure übersättigt. Ebenso erhält man eine mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung, wenn die Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium mit einer Säure im Ueberschuss versetzt wird. Wird schwefligsaures Natron mit einer starken Säure im Ueberschuss versetzt, so erhält man eine hoch übersättigte Lösung von schwefliger Säure. Die Lösungen einiger chlorsauren Salze mit Schwefelsäure versetzt geben übersättigte Lösungen von unterchloriger Säure und Sauerstoff.«

van der Mensbrugghe (1872) macht darauf aufmerksam, dass manche der von Tomlinson beobachteten Cohäsionsfiguren wohl auf die Bildung kleiner Gasbläschen zurückzuführen sind, welche entstehen, wenn die Flüssigkeiten in Contakt kommen und mit der Grenzfläche derselben voranschreiten. Er äußert sich:

»Ich habe unter dem Mikroskop alle Phasen des Phänomens verfolgen können, die offenbar von unzähligen kleinen, sich unter den Lamellen entwickelnden Gasblasen herrühren.«

Die Ausscheidung des Gases braucht hier nicht immer auf einer chemischen Einwirkung zu beruhen, sie kann einfach dadurch bedingt sein, dass die eine Flüssigkeit bereits Gas gelöst enthält und die durch Mischung entstehende Flüssigkeit nur in geringem Maße Gas aufzulösen vermag.

Dass auch bei der Sauerstoffentwicklung aus geschmolzenem chlorsaurem Kali zunächst eine übersättigte Lösung entsteht, zeigt der Umstand, dass dieselbe durch hineingeworfenes Kupferoxyd, Eisenoxyd, Braunstein, selbst durch Platindraht in ganz derselben Weise begünstigt wird, wie die Gasausscheidung aus übersättigten Lösungen.

In manchen Fällen scheint übrigens der Zusatz auch chemisch einzuwirken.

Wird z. B. nach O. Loew (1887) eine 15 procentige Formaldehydlösung mit einem gleichen Volumen Natronlauge gemischt, so tritt keine Reaktion ein, wohl aber, wenn man dem Gemenge etwas Kupferoxydul zusetzt, wobei heftige Wasserstoffentwicklung erfolgt und sich ameisensaures Natron bildet. Andere Metalloxyde sind unwirksam, weshalb

Loew die Erscheinung der katalytischen Kraft des entsprechenden feinzertheilten Kupfers zuschreibt.

Eine andere hierher gehörige Wirkung ist die von Platinschwarz auf Hydroxylamin, dessen Zersetzung in Stickstoff, Ammoniak und Wasser dadurch sehr beschleunigt wird.

Salpetersaures Ammoniak scheint schon bei Temperaturen, die nur wenig höher liegen als der Schmelzpunkt, zu sieden, thatsächlich aber scheidet es ein Gemisch von Wasserdampf und Stickoxydul aus. Berthelot (1876) zeigt, dass die Zersetzung um so lebhafter wird, je mehr die Temperatur gesteigert wird und dass sie bei 300° geradezu explosionsartig verläuft. Bei niedrigen Temperaturen (190°—200°) bildet sich übrigens neben den Spaltungsprodukten auch Dampf der ursprünglichen Verbindung und man kann das Salz sogar durch Fließpapier hindurch sublimiren.

Bezüglich der eigentlichen flüssigen Explosivstoffe gilt dasselbe, was oben für feste Explosivstoffe gesagt wurde. Hierher gehört z. B. Chlorstickstoff. Da die Zersetzung desselben von keinen Dissociationserscheinungen begleitet ist und die entstandenen Elemente Chlor und Stickstoff durchaus stabil sind und nahezu das 620fache Volumen des Chlorstickstoffs einnehmen, so können außerordentlich hohe Drucke erreicht werden, wenn sich auch nur sehr kleine Hindernisse, wie z. B. eine dünne Wasserschicht, der Expansion entgegenstellen.

Ja es genügt die Entzündung nicht an der Oberfläche, sondern in geringer Tiefe unter der Oberfläche, um die Explosion einzuleiten, wobei dann die darüber befindliche Schicht des Explosivkörpers selbst als Decke wirkt.

Gattermann (1888) führte neuerdings den Nachweis, dass Chlorstickstoff gegen mechanische Erschütterungen und Reibung nur sehr wenig empfindlich ist, dass man ohne Gefahr mit größeren Mengen operiren kann, wenn nur sorgfältig direktes Sonnenlicht und alle Spuren von organischen Substanzen ausgeschlossen werden. Erwärmung führt erst bei Temperaturen über 90° Explosion herbei.

Nitroglycerin*) gehört ebenso wie der Chlorstickstoff zu den brisanten Sprengmitteln, doch wird es weniger leicht zur Explosion gebracht. Insbesondere zeigen die teigartigen Mischungen von Nitroglycerin mit Kieselguhr, welche als Dynamit bezeichnet werden, große Unempfindlichkeit, so dass die Explosion durch eine andere heftig explodirende Substanz (gewöhnlich Zündhütchen mit Knallquecksilber) eingeleitet werden muss.

---

*) Nordenström und A. Wilconquist, Om Nitroglycerinhaltiga Sprangamnen. Stockholm 1880. Am Schluss des Werkes befindet sich ein Resumé in französischer Sprache.

Nach Versuchen von Berthelot (1885) ist die Explosionsgeschwindigkeit von Nitroglycerin nur 1078—1286 m in Röhren von 3 mm Durchmesser bei 18°—20°, und 1386 m in Röhren von 9 mm Weite. Dynamit zeigte stets größere Geschwindigkeit als Nitroglycerin (ca. 2600 m).

Besonders günstige Wirkungen ergiebt ein in der Technik verwerthetes Gemenge von Nitrocellulose und Nitroglycerin, die sogenannte Sprenggelatine, welche sich wie Hektographenmasse anfühlt und ohne Gefahr zwischen den Fingern zerdrückt werden kann, dagegen durch ein kräftiges Zündhütchen angeregt aufs heftigste explodirt.

Mit Nitroglycerin getränkte Schießbaumwolle kann durch ein Zündhütchen selbst dann zur Detonation gebracht werden, wenn letzteres durch eine Schicht Wasser davon geschieden ist, so dass sich die Verdichtungswelle durch das Wasser hindurch fortpflanzen muss.

Die Explosivkraft wird wesentlich erhöht, wenn der Expansion der Gase ein wenn auch nur geringes Hindernis entgegengestellt wird. Selbst Papierhülsen erhöhen in dieser Hinsicht die Wirkung. Am geeignetsten erweisen sich indess dünne Metallbleche, wie sie zur Fabrikation der Zündhütchen (aus demselben Grunde) Verwendung finden.

Dass die spontane Gasausscheidung aus übersättigten Gaslösungen durch Erschütterungen begünstigt wird, zeigte Gernez in der Art, dass er die Lösungen in ein langes, unten geschlossenes Glasrohr brachte und nun durch Reiben am unteren Ende das Glasrohr in Longitudinalschwingungen versetzte. Besonders geeignet erwiesen sich die blaue Flüssigkeit, welche entsteht beim vorsichtigen Mischen von flüssiger Untersalpetersäure mit eiskaltem Wasser und diejenige, die erhalten wird durch längeres Einleiten von Chlor in verdünntes Ammoniak. Sobald die Röhre zu tönen beginnt, entwickeln sich so zahlreiche Gasblasen, dass die ganze Flüssigkeitssäule mit Heftigkeit aus dem Rohr herausgeschleudert wird.

Auch durch Reibung kann eine Gasabscheidung hervorgerufen werden. So bemerkt z. B. Schröder:

»Die Reibung wirkt unter sonst gleichen Umständen um so energischer, je härter die geriebenen Körper sind. .... Bei gewöhnlicher Temperatur kalt gesättigte, filtrirte, lufthaltige Leimlösung gab bei 85° durch Reiben des erhitzten Glasbodens mit Glas sehr schöne Blasenlinien; minder schöne mit Stahl; keine mit Kupfer und Cadmium. .... Die Reibung ist wirksamer in Glasgefäßen als in Metallgefäßen ... z. B. in einer Platinschale entstanden in kohlensaurem Wasser, welches in Glasgefäßen noch schöne Reibungslinien gab, solche nicht mehr. ...

»An den durch kräftige Reibung erzeugten sichtbaren Furchen entstehen die Blasenlinien nur einmal, nachdem der Strich geführt ist, und erneuern sich nicht, wenn sie abgerissen sind.«

Vermuthlich beruht der Einfluss der Reibung darauf, dass der reibende Körper in sehr rasche Schwingungen geräth, welche sich durch die knirschenden Töne beim Reiben zu erkennen geben und zuweilen von Zerreißen der Flüssigkeit begleitet sind.

Dass thatsächlich durch Schwingungen absorbirte Gase ausgetrieben werden, beobachteten Kundt und der Verf. (1874) gelegentlich einer gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit über longitudinale Schwingungen und Klangfiguren in cylindrischen Flüssigkeitssäulen. Die betreffende Stelle lautet:

»Die hauptsächlichste Bedingung für das Gelingen des Versuchs — die Bildung kräftiger und regelmäßiger Schwingungen in der Flüssigkeitssäule — ist stets, dass jede, auch die kleinste Luftblase aus dem mit Flüssigkeit gefüllten Rohr entfernt sei. Luftblasen, welche man kaum noch mit bloßem Auge erkennt, können*) das Tönen des Apparates völlig hindern. Enthält die benutzte Flüssigkeit, z. B. Wasser, ein Gas absorbirt, so muss letzteres vorher durch anhaltendes Kochen völlig ausgetrieben werden. Hat man nämlich das Rohr noch so sorgfältig mit gewöhnlichem, nicht ausgekochtem Wasser gefüllt und sich überzeugt, dass auch nicht das kleinste Luftbläschen vorhanden ist, so treten, sobald man das tönende Rohr kräftig anreibt, im Wasser Luftblasen auf, die sich beim weiteren Anreiben oft beträchtlich vergrößern.

»Es wird die absorbirte Luft durch die Schwingungen aus dem Wasser ausgetrieben.

»Lässt man den Apparat dann längere Zeit ruhig stehen, so verschwinden diese Luftblasen wieder, die Luft wird wieder absorbirt. . . .

»Tönte das ganze System sehr gut, so konnten wir mehrfach beobachten, dass das Wasser direkt an dem stoßenden Ende des tönenden Stabes während des Tönens trübe wurde. Da das benutzte Wasser völlig luftfrei war, so können die kleinen Bläschen, welche das Trübwerden bedingen, wohl nur daher rühren, dass bei den intensiven Schwingungen an dieser Stelle das Wasser in viele kleine Partien zerreißt.«

Anderer Ansicht über die Wirkung der Reibung auf übersättigte Gaslösungen ist Schröder.

»Es geht hieraus hervor, dass die Reibung in genügend übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten unmittelbar zur Umwandlung von mechanischer Arbeit in latente Wärme oder Werk Anlass giebt. Weil ferner die gasbildende Wirkung der Reibung in minder übersättigten Lösungen nur an erwärmten Flächen auftritt, so ist zugleich anzuerkennen, dass die Reibung unter diesen Umständen unmittelbar zur Umwandlung von übergeleiteter sensibler Wärme in latente Anlass giebt.«

*) Wenn sie sich an besonders ungünstiger Stelle befinden.

Durch die Absorption von Gasen können auch eigenthümliche Störungen bei der Elektrolyse verursacht werden, indem sie Wirkungen erzeugen, die scheinbar den elektrolytischen Gesetzen widersprechen.

Wird z. B. Wasser zersetzt*), so vermag die im Wasser unter gewöhnlichen Umständen enthaltene Luft den an der Kathode ausgeschiedenen Wasserstoff theilweise zu oxydiren, während gleichzeitig an der Anode eine äquivalente Menge Sauerstoff frei wird, sich im Wasser auflöst und dadurch den früheren Zustand wieder herstellt. Hierdurch können andauernde elektrische Ströme im Voltameter selbst durch solche Elektricitätsquellen erzeugt werden, deren elektromotorische Kraft eigentlich unzureichend ist, das Wasser zu zersetzen. Man nennt die Erscheinung elektrolytische Convektion.

v. Helmholtz (1880 und 1881) hat gezeigt, dass, wenn das Wasser im Vacuum eines Barometers vollständig von Luft befreit und namentlich der Sauerstoff durch Einbringen eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtes zerstört wird, die elektrolytische Convektion nicht eintritt.

Die ausgeschiedenen Gase bleiben bei sehr schwachen Strömen in der Flüssigkeitsschicht dicht an der Oberfläche der Elektroden gelöst. Man kann deshalb dadurch, dass man unter solchen Umständen die Elektroden erschüttert oder die Flüssigkeit in Bewegung versetzt, eine Störung der Polarisationserscheinungen, sogenannte Erschütterungsströme, hervorbringen, wie sie von v. Helmholtz (1880) näher untersucht wurden.

Beim Durchleiten des Stromes durch poröse Körper verhalten sich die Wände der Poren theilweise wie feine, in der Flüssigkeit suspendirte leitende Theilchen, d. h. wie sekundäre Elektroden, und erleiden deshalb Polarisation. Man nennt dieselbe zum Unterschiede der an den primären Elektroden auftretenden nach E. du Bois-Reymond (1856 und 1859) die innere Polarisation.

Vermuthlich handelt es sich hier ebenfalls um Bildung von Gaslösungen, die mit den bis zu gewissem Grade leitenden Partikelchen kleine galvanische Elemente bilden.

Durch die Absorption von Gasen wird auch die Oberflächenspannung geändert, was sich insbesondere bei der Elektrolyse bei Anwendung von Quecksilberelektroden zeigt.

*) Auf die Frage, ob dies überhaupt möglich ist oder ob es sich stets um Zersetzung einer sehr verdünnten Salz- oder Säurelösung handelt, da absolut reines Wasser nicht herzustellen ist, soll hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, dass F. Kohlrausch (1885) zu der Ansicht gelangte, »dass in sehr verdünnter Lösung nicht nur der gelöste Elektrolyt, sondern dass unter Umständen auch das Wasser zersetzt wird. Es ist zu vermuthen, dass dies auch in stärkerer Lösung geschieht, aber jedenfalls in viel geringerem Verhältnis, so dass man praktisch nichts davon bemerkt«.

Wird ein Tropfen angesäuertes Wasser auf Quecksilber gebracht, welches mit einem Pole einer Batterie in Verbindung steht und ein Drahtende als zweite Elektrode hineingetaucht, so breitet sich der Tropfen jeweils aus, wenn das Quecksilber negativ ist, und zieht sich bei umgekehrter Stromrichtung zusammen, wie zuerst von Henry (1800), Gerbrin (1801) und Hellwig (1809) beobachtet und später namentlich von Quincke (1870 und 1874) und Paalzow (1858) näher untersucht wurde.

Sehr auffällig gestalten sich diese Bewegungserscheinungen bei Elektrolyse von Quecksilberlösungen unter dem Mikroskop, wenn in der Lösung vereinzelte Quecksilbertröpfchen vertheilt sind, vorzugsweise bei Anwendung alternirender Ströme*).

Auch durch Wirkung des Lichtes können übersättigte Gaslösungen entstehen und damit fortdauernde Gasausscheidung. Wird z. B. Jodstickstoff, der bekanntlich im trockenen Zustande durch die geringste Erschütterung leicht explodirt, unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, so findet eine langsame Zerlegung statt, deren Geschwindigkeit, wie Guyard (1883) findet, der Lichtintensität proportional ist. Die Zersetzung wird nur bewirkt durch die leuchtenden Strahlen und findet in gleichem Maße statt, ob das Wasser gewöhnliche Zimmertemperatur besitzt oder nahezu Gefriertemperatur und in raschem Strome über den Jodstickstoff fortströmt.

Dass Chlorstickstoff durch direktes Sonnenlicht zur Explosion gebracht wird, ist bereits erwähnt worden.

Vielleicht könnte man hier auch die Gasausscheidung grüner Pflanzentheile unter Wasser in Betracht ziehen, welche ebenfalls direkt von der Belichtung abhängig ist**).

Ebenso mag nur kurz als vielleicht hierher gehörig erwähnt werden, dass, wenn zwei gleichartige, durch einen Draht verbundene Metallplatten in eine Flüssigkeit eingesenkt werden, im Allgemeinen ein, wenn auch nur schwacher elektrischer Strom entsteht, wenn die eine derselben belichtet wird, wie zuerst E. Becquerel (1851) nachgewiesen hat***).

Eine eigenthümliche Einwirkung des Magnetismus auf Gasentwicklung und Gasausscheidung haben E. Nichols und W. S. Franklin (1887) beobachtet. Eisenpulver wurde mit Salpetersäure von 1,368 spezifischem Gewicht übergossen und in einem Wasserbade auf constante Temperatur gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur oder geringer

*) Weitere Literatur siehe Wiedemann, Elektricität II. pag. 566 u. ff.

**) Siehe Sachs, Pflanzenphysiologie. Leipzig, W. Engelmann, 1882, pag. 361.

***) Bezüglich der weiteren Literatur über diese sogenannten photochemischen Ströme sehe man Wiedemann's Elektricität II, p. 856 u. ff.

Erwärmung verhielt sich das Eisen passiv, sobald aber die Temperatur 89° erreichte, trat explosionsartiges Aufschäumen ein. Ließ man auf die Mischung einen kräftigen Elektromagneten einwirken, so erfolgte das Aufschäumen bereits bei 51° und man konnte es durch alternirendes Oeffnen und Schließen des magnetisirenden Stromes beliebig oft aufhören und wieder eintreten machen. Mit verdünnteren Säuren wurden niedrigere Temperaturen, selbst bis zu 0° erhalten.

Hinsichtlich der Geschwindigkeit der Auflösung und Ausscheidung von Gasen besteht eine große Analogie mit den übrigen Fällen von Lösung. Man muss annehmen, dass die Lösung zunächst unmittelbar an der Contaktstelle von Gas und Flüssigkeit stattfindet und dass nun die entstandene Lösung in die übrige Flüssigkeit diffundirt ganz ebenso, wie überhaupt zwei Flüssigkeiten in einander diffundiren. Aus diesem Grunde tritt auch die endgültige Sättigung erst nach sehr langer Zeit ein, namentlich wenn dafür gesorgt wird, dass alle Strömungen in der Flüssigkeit in Folge von Temperatur- und Dichtedifferenzen, Erschütterungen u. s. w. möglichst vermieden werden. Gleiches gilt auch für die Ausscheidung eines Gases aus seiner Lösung.

Schröder (1869) bemerkt bezüglich der Langsamkeit der Absorption:

»Ein paar Male wiederholtes Schütteln einer Flüssigkeit mit Luft reicht z. B. in der Regel nicht aus, dieselbe mit Luft zu sättigen. Wenn ich die gänzliche Sättigung für nöthig hielt, stellte ich die Flüssigkeiten in einer flachen Schale oder in einem kurzen Glase, unter einer Glocke gegen Staub geschützt, sieben bis vierzehn Tage lang an die Luft. ....

»Als Beispiel sei hier die folgende Thatsache erwähnt. Mit Luft, wie angegeben, völlig gesättigte concentrirte Kochsalzlösung entwickelte Blasen an eingetauchten aktiven, d. h. lufthaltigen Drähten sofort mit beginnender Erwärmung. Frisch bereitete concentrirte Kochsalzlösung, obwohl filtrirt, und daher tropfenweise mit Luft in Berührung gebracht, entwickelte solche merklich erst bei 50° bis 70°.

»Wird eine hoch übersättigte Lösung längere Zeit, z. B. 24 Stunden, in einem offenen Glasgefäße, unter einer Glocke gegen Staub geschützt, ruhig an die Luft gestellt und senkt man sodann einen aktiven Platindraht ein, so überzieht sich derselbe mit Bläschen von stetig zunehmender Größe in der Richtung von oben nach unten, ganz ähnlich, wie ein magnetischer Draht von der Mitte bis zum Pole zunehmend Eisenfeile anzieht. Der Grad der fortgeschrittenen Diffusion, die Tiefe unter der Oberfläche, bis zu welcher die Flüssigkeit nicht mehr übersättigt ist, kann auf diese Weise auf das deutlichste sichtbar gemacht werden. Es ist dies ein sehr instruktiver Versuch, der sich mannigfach modificiren lässt. Es ist überraschend zu sehen, wie langsam die Diffusion fortschreitet und wie viele Tage vergehen, ehe eine ruhig an die Luft

gestellte Flüssigkeit bis in die untersten Schichten jede Spur von Uebersättigung verloren hat.

»Kohlensaures Wasser, käufliches sogenanntes Sodawasser, in einem Becherglase von nur $1\frac{1}{2}$ Zoll Tiefe, bei einer Temperatur des Zimmers zwischen 5° und 15° offen hingestellt, verlor in wiederholten Versuchen erst nach 6 bis 7 mal 24 Stunden jede Spur von Uebersättigung mit Kohlensäure.

»Ueber concentrirter Kochsalzlösung wurde kohlensaures Wasser vorsichtig zum Schwimmen gebracht. Hatte die Kochsalzlösung nur eine Tiefe von zwei Zoll, so war bei ruhigem Stehen das kohlensaure Wasser auch nach acht Tagen noch nicht bis auf den Grund der Salzlösung durch Diffusion vorgedrungen und der tägliche Fortschritt der letzteren gab sich hier bei Einsenkung eines aktiven Platindrahtes natürlich durch die von oben nach unten in der Salzlösung abnehmende Größe der an seiner Oberfläche sich bildenden Gasblasen zu erkennen. . . . .

»Wurde in ein etwa zwei Zoll hohes Becherglas in das untere Drittheil eine Mischung von 1 Theil reiner Schwefelsäure mit 1 Theil Wasser gegossen und darauf vorsichtig mittelst eines Trichters eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali, so dass sich diese auf der Säure schwimmend erhielt, so zeigte sich, nachdem das freiwillige Brausen aufgehört hatte, nur in der Nähe der Berührungsgrenze beider Flüssigkeiten eine mit Kohlensäure hoch übersättigte Lösung. Ruhig unter einer Glasglocke hingestellt gaben die unteren Schichten dieser Flüssigkeit mittelst eines aktiven Platindrahtes noch nach achtzehn Tagen Spuren von Uebersättigung zu erkennen.«

John J. Hood (1884) beobachtete, dass, wenn über concentrirte Aetzkalilösung ein Gemisch von Wasserstoff mit wenig Kohlensäure gebracht wurde, die Kohlensäure anfänglich sehr rasch, dann langsamer absorbirt wurde. Als Ursache betrachtet er die Strömungen im Gase, die unmittelbar nach dem Einlassen noch vorhanden waren. Möglicherweise beruht indess die Erscheinung darauf, dass sich durch Absorption auf der Flüssigkeit zunächst eine dünne, mit Kohlensäure gesättigte Schicht herstellte und die weitere Absorption nur durch Diffusion der Kohlensäure durch diese Schicht hindurch möglich wurde. Durch Bewegen der Flüssigkeit ließe sich dies leicht entscheiden.

Ein gallertartiger Körper, der vermuthlich in Folge seines Gehaltes an flüssigen Stoffen in hohem Grade die Fähigkeit hat, Gase zu absorbiren, ist Kautschuk. Knapp*) erwähnt, dass Kautschukringe, die zum Dichten von Gasleitungsröhren benutzt worden waren, bald aufquollen und an Gewicht bedeutend zunahmen, dass ferner eine Lampe, der das

*) Lehrbuch d. chem. Technologie, p. 596.

Leuchtgas durch einen neuen, ca. 5 m langen Kautschukschlauch zugeführt wird, merklich weniger hell brennt, als eine solche mit metallener Zuleitung, indem diejenigen Bestandtheile des Leuchtgases, welche dessen Leuchtkraft bedingen, besonders stark vom Kautschuk absorbirt werden.

Zulkowsky (1872) stellte hierüber besondere Versuche an. Es wurden mehrere Stücke von schwarzem Kautschukschlauch nach sorgfältigem Trocknen unter der Luftpumpe der Einwirkung von Leuchtgas ausgesetzt und zeitweise deren Gewicht bestimmt. Nach einigen Tagen betrug die Gewichtszunahme 8,64 %. Wurden sie nun wieder unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht und die Luft ausgepumpt, so entwich ein Theil der absorbirten Gase und die Schwefelsäure färbte sich tief schwarz. Hempel (1882) fand, dass Stücke Kautschukschlauch von 3 cm Länge und 4 bis 5 mm äußerem Durchmesser etwa 0,2 ccm CO_2 und 0,9 ccm N_2O absorbiren können und diese Gase bei längerem Verweilen an der Luft wieder vollständig abgeben.

Nach Hüfner (1888) nimmt (innerhalb der Temperaturen 5°—25°) grauer Kautschuk aus der Luft beständig Sauerstoff auf, welcher wahrscheinlich zur Bildung von Oxydationsprodukten verwendet wird. Stickstoff wird nicht absorbirt, ebensowenig Wasserstoff, wohl aber Kohlensäure, und zwar bei niedrigeren Temperaturen mehr als bei höheren.

Warburg und v. Babo (1882) machen folgende Mittheilung über die Absorption von sehr stark comprimirter Kohlensäure:

»Als dann das zwischen Glas und Stahl (als Dichtungsmaterial dienende) zusammengepresste Kautschukröhrchen herausgenommen wurde, vergrößerte es sein Volum beträchtlich und nahm etwa 0,66 ccm ein. Indem es sodann in mehreren Stunden 7 mg Kohlensäure verlor, schrumpfte es auf sein ursprüngliches Volumen, nämlich 0,22 ccm zusammen.«

Es wurde früher gezeigt, wie eine Diffusion einer Flüssigkeit in eine andere durch eine Flüssigkeitslamelle hindurch erfolgen kann, wobei dann eine Art Osmose, d. h. ungleichmäßiges Wandern der beiden Flüssigkeiten stattfindet. Aehnliches gilt auch für Gase.

Drapar beobachtete, dass, wenn eine einseitig geschlossene Röhre, deren offenes Ende mit einer Lamelle von Seifenwasser überspannt ist, in einen mit Kohlensäure erfüllten Raum gebracht wird, die Seifenlamelle sich nach außen aufbläht, indem Kohlensäure durch die Lamelle hindurch in das Innere der Glasröhre eindringt. Marianini beobachtete Aehnliches, als er Seifenblasen in ein Gefäß heruntersinken ließ, in welchem sich Kohlensäure befand. F. Exner (1875) hat alsdann diese Erscheinung weiter messend verfolgt. Um z. B. den Ueberdruck zu messen, verschloss er das weite Ende eines Trichters mit Drahtnetz von etwa 1 mm Maschenweite, überzog dasselbe mit einer Seifenlamelle und

verband das andere Ende mit einem Manometer. Es konnten so, wenn der Trichter in eine Atmosphäre von Leuchtgas gebracht wurde, Ueberdrucke bis zu 1 cm Wasser erhalten werden. Bei stärkerem Ueberdruck platzten die Lamellen in den Maschen des Drahtnetzes. Es zeigte sich, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Gase proportional sind den Absorptionscoefficienten in der Flüssigkeit und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte. J. Pranghe (1877) hat die Versuche auch auf Leinöl ausgedehnt, wobei aber das letzterwähnte Gesetz sich nicht bestätigte, sondern die Diffusion ähnlich wie durch poröse Platten stattfand.

Graham fand, wie zu erwarten, auch bei Kautschuk ähnliche Erscheinungen. Es wurde z. B. ein gewöhnliches elastisches Luftkissen, aus doppeltem Kattun mit einer dazwischenliegenden Kautschukschicht bestehend, mit Hülfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe evacuirt, nachdem, um ein völliges Zusammenklappen der Flächen zu verhindern, zuvor eine geringe Quantität Sägespähne eingefüllt worden war. Es zeigte sich, dass durch einen Quadratmeter Zeug in der Minute 0,749 Cubikmeter Luft hindurchgingen, welche aber nicht normale Zusammensetzung hatte, sondern etwa 40 Volumprocente Sauerstoff. Der Sauerstoff dringt somit leichter durch Kautschuk als der Stickstoff. Temperaturerhöhung begünstigte auch hier den Durchgang der Gase.

Genauere messende Versuche hat S. v. Wroblewski (1876) ausgeführt.

Nach Louyet (1849) dringt Wasserstoff ziemlich leicht durch dünne Guttaperchahäute, wie sie aus Lösungen in Chloroform erhalten werden können.

Matteucci (1863) brachte unvollständig mit Wasserstoff gefüllte thierische Blasen in eine Atmosphäre von Kohlensäure. Dieselben blähten sich straff auf.

b) Chemische und physikalische Absorption.

Bei Besprechung der Lösungen fester und flüssiger Körper wurde als wahrscheinlich erkannt, dass man zwischen physikalischer und chemischer Lösung unterscheiden müsse, wenn auch fast in der Regel beide Arten combinirt auftreten dürften. Dasselbe wird auch für Gaslösungen anzunehmen sein; doch wird hier die Entscheidung darüber, welche Art der Lösung vorliege, oder in welchem Maße die eine und andere, noch erheblich schwieriger als in den vorigen Fällen.

Während es sich bei jenen um Körper von nahe gleicher Dichtigkeit handelte, von welchen angenommen werden konnte, dass keiner auf den andern verdichtend einwirke, dass also bei physikalischer

Lösung die resultirende Dichte annähernd das arithmetische Mittel der beiden Componenten sei, sind hier die Dichteunterschiede so große, dass von einem ähnlichen Gesetz auch nicht entfernt die Rede sein kann.

Nach Nichols und Wheeler (1881) und Angström (1888) wird das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten durch Absorption von Luft und anderen Gasen im Allgemeinen vermindert, dagegen wird das des Wassers durch Aufnahme von Kohlensäure vermehrt. Hieraus könnte man wohl schließen, dass Vermehrung der Dichte auf chemische Verbindung hinweise, wenn auch das Umgekehrte nicht ausgeschlossen erscheint.

Während die Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten im Allgemeinen von Wärmeabsorption begleitet sind, was auf Bildung innerer potentieller Energie (Disgregation) zurückzuführen ist und Wärmeentbindung nur dann zeigen, wenn eine chemische Umsetzung in der Lösung erfolgt, so finden Gasabsorptionen im Allgemeinen immer unter Wärmeentbindung statt, da das Gas dabei auf ein kleineres Volum reducirt, somit die Expansivkraft überwunden wird. Nur wo ein beträchtlicher Ueberschuss über diese Compressionswärme sich zeigt, kann chemische Verbindung angenommen werden.

Für chemische Umsetzungen spricht ferner auch der Umstand, wenn die Lösung derselben Menge Gas verschiedene Wärmequantitäten entwickelt, je nachdem die Lösung in wenig oder viel Flüssigkeit erfolgt.

Isambert (1887) hat bei einer Reihe von Gaslösungen die Compressibilität untersucht und findet, dass Salzsäure- und Ammoniaklösung weniger compressibel sind als reines Wasser, ganz ähnlich wie Salzlösungen. Letztere sind also vermuthlich chemische Lösungen.

In sehr zahlreichen Fällen kann die chemische Analyse oder die Untersuchung der Eigenschaften der Lösung den direkten Nachweis erbringen, dass die Verbindung sicher eine chemische ist, z. B. bei der Absorption von Ammoniak in Salzsäure, von Kohlensäure in Kalilauge etc., in manchen anderen Fällen liefert schon der Augenschein diesen Beweis, insofern ein dritter Körper auftritt, der sich weder mit dem Gase noch mit der Flüssigkeit mischt, im einfachsten Falle ein chemischer Niederschlag, z. B. beim Verbrennen von geschmolzenem Zink, bei Einwirkung von Salzsäure auf Silbernitratlösung etc.

Ist der entstehende Körper amorph, so können sich keine Krystalle bilden, so dass nur ein dünnes Häutchen des amorphen Niederschlags entsteht, welches zuweilen die weitere Einwirkung der Flüssigkeiten gänzlich hindert. Besonders schön erhält man solche Häutchen durch Anblasen von geeigneten Metallsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff.

Zur mikroskopischen Beobachtung kann man sich der sonst zur Abkühlung dienenden Blasevorrichtung des heizbaren Mikroskops bedienen,

indem man in die Leitung derselben eine mit Schwefelwasserstoffwasser beschickte Waschflasche einschaltet, wodurch die Luft etwas Schwefelwasserstoff mitnimmt, welcher vollkommen ausreicht.

Für lange dauernde Beobachtungen bei reinen Gasen kann man eine der in den Figg. 398 und 399 dargestellten Gaskammern anwenden, wie sie zu botanischen und zoologischen Zwecken gebraucht werden.

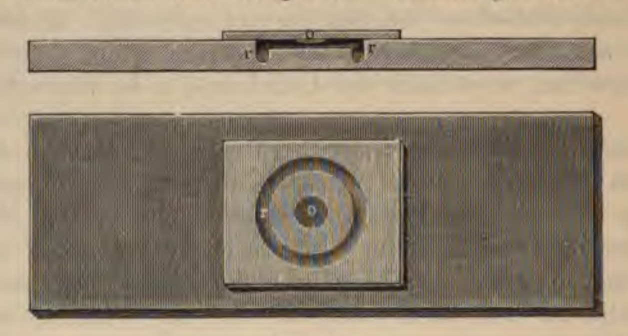


Fig. 398.

Hannay (1880) erhitzte Kohlenwasserstoff, Wasser und Metalle (besonders Magnesium) in verschlossenen Röhren und erhielt dabei, da sich der Wasserstoff mit dem Metall verband, Ausscheidungen von Kohlenstoff in Diamantform (spez. Gewicht = 3,5; Gehalt an Kohlenstoff = 97,85 %). Auch die Härte stimmte mit der des Diamants.

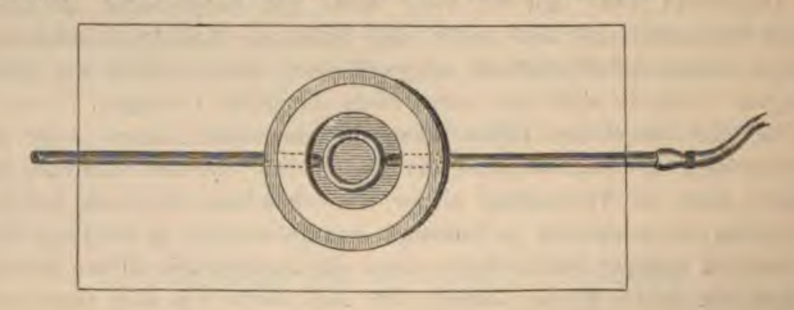


Fig. 399.

Hierher gehören ferner manche sekundäre Wirkungen der Elektrolyse. Leitet man z. B. den Strom durch eine saure Lösung von Anilinsulfat, so erscheinen an der Anode, wie schon Letheby (1862) beobachtete, intensive Farben, die als empfindliche Reaktion auf Anilin verwerthet werden können.

Sehr eingehend hat sich Goppelsröder*) [illegible] dieser

*) Ueber die Darstellung der Farbstoffe, [illegible] ung und Fixation auf den Fasern mit Hülfe d[illegible] rat-abdruck aus der Zeitschrift: »Oesterrei[illegible]

und analoger Wirkungen beschäftigt. »Gleichgiltig, ob wir einen schwachen oder starken galvanischen Strom durch eine kalte oder warme, verdünnte oder concentrirte, neutrale oder durch Schwefelsäure sauer gemachte wässrige Lösung des Anilinchlorhydrats oder Anilinsulfats gehen lassen, bildet sich je nach Umstanden in kürzerer oder längerer Zeit, bei der nöthigen Concentration der Anilinsalzlösung fast augenblicklich an der positiven Elektrode zuerst jener grüne, dann der violette, blauviolette und zuletzt der dunkelindigoblaue, fast schwarze Absatz. Kehrt man, wenn der Absatz nur erst grün oder blauviolett erscheint, die Richtung des Stromes um, so findet an der nun negativen, vorher positiv gewesenen Elektrode Entfärbung statt, während dieselbe Reihenfolge von Färbungen an der nun positiven, vorher negativ gewesenen und blank gebliebenen Elektrode auftritt. Man kann dieses Auftreten und Wiederverschwinden der Färbungen beliebig oft wiederholen.« Der Versuch gestaltet sich sehr hübsch, wenn man ihn mit der auf pag. 834 Bd. I beschriebenen Vorrichtung unter dem Mikroskope ausführt.

Concentrirte Schwefelsäure mit $^2/_3$ ihres Volumens Wasser verdünnt, scheidet nach Warburg (1868) bei Temperaturen unter 80° Wasserstoff und Sauerstoff aus, bei 90° erscheint an der Kathode nur noch Schwefel, falls die Elektroden aus platinirtem Platinblech bestanden. Bei Anwendung von blankem Platinblech oder Dukatengold waren die Temperaturen 130° und 140°, bei Silber oder reinem Gold 110° bis 115°. Bei 180° löst sich der Schwefel in der Schwefelsäure.

Salpetersäure zeigt nach Schönbein (1839) ebenfalls Eigenthümlichkeiten. Concentrirte Salpetersäure scheidet nämlich an einer Platinkathode nur für kurze Zeit Wasserstoff aus, dann wird aller Wasserstoff unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak absorbirt. Die Zeit, wann dies eintritt, hängt von der Oberflächenbeschaffenheit des Platins ab. Rauchende Salpetersäure giebt auch keinen Sauerstoff, da sich derselbe mit der Untersalpetersäure verbindet.

Bei der Elektrolyse von Bleinitrat erscheinen an der Kathode schöne Bleikrystalle, an der Anode Sauerstoffbläschen, indess verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs mit der Lösung, so dass gleichzeitig Dendriten von Bleisuperoxyd erscheinen. Aehnlich kann auch Silbernitrat oder -sulfat an der positiven Elektrode Superoxyd abscheiden u. s. w.

Ferner kann durch sekundäre Wirkung auch ein anderes Gas ausgeschieden werden. Wird z. B. der Strom durch Salzsäure geleitet, so entsteht an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Chlor. Ein Theil des Chlor verbindet sich indess mit dem Wasser der Salzsäure und da-[illegible]t eine äquivalente Menge von Sauerstoff.

[illegible]lzenes Natrium nimmt unter Bildung von Na_2H bei 350° [illegible] Wasserstoff auf bis zu einer bestimmten Dissociationstension.

Bei 330° ist nach Troost und Hautefeuille (1874) die Tension 28 mm und wächst bis 430° auf 910 mm. Ganz ähnlich verhält sich geschmolzenes Kalium, für welches die entsprechenden Tensionen 45 mm und 1100 mm sind.

Lithium zeigt bei 500° ebenfalls erhebliche Absorption (das 17fache des eigenen Volumens bei Atmosphärendruck), doch ist keine von dem Volumen unabhängige Dissociationstension zu beobachten, sondern variabler Druck, so dass, nach der Ansicht von Troost und Hautefeuille, die Verbindung wahrscheinlich eine im Wesentlichen physikalische ist.

Dass geschmolzenes Silber beträchtliche Mengen von Sauerstoff aufnehmen kann, die es dann beim Erstarren wieder abgiebt, ist eine seit alter Zeit bekannte Thatsache. Hautefeuille und Perrey (1884) haben auch den Nachweis geführt, dass Phosphordampf schon bei der Temperatur des Erweichens und unter Erniedrigung des Schmelzpunktes bei gewöhnlichem Drucke absorbirt wird; beim Erstarren in einer Atmosphäre von Phosphordampf wird aller Phosphor wieder ausgeschieden. Durch plötzliches Abkühlen kann indess die Ausscheidung bis zu $^1/_2$ % verhindert werden, doch giebt bei 440° das entstandene Phosphorsilber den Phosphor wieder ab. Ganz ähnlich verhält sich dem Phosphordampf gegenüber auch Gold. Auch gegen Arsendampf verhält sich Silber ähnlich.

Durch die Eigenschaft des Goldes, im geschmolzenen Zustande erhebliche Mengen von Gasen aufzunehmen, dürfte wohl auch theilweise die Porosität des Gusses bedingt sein, welche, wie aus folgender Bemerkung von G. Rose (1848) hervorgeht, oft sehr beträchtlich ist: »Das künstlich gereinigte und in Tiegeln geschmolzene Gold ist, man mag es nun für sich allein oder unter verschiedenen Decken von Borax, Na_2CO_3 oder $NaCl$ schmelzen und schnell oder langsam erkalten lassen, stets voller mehr oder weniger großen Höhlungen. Schmilzt man es für sich allein, und lässt man es schnell erkalten, so bildet sich, gewöhnlich auf der unteren Seite, ein ziemlich großes Loch, zum Zeichen, dass das flüssige Gold einen viel größeren Raum einnimmt als das erstarrte. Das Loch zieht sich oft bedeutend unter der Oberfläche fort, und es ist sodann unmöglich, beim Wägen im Wasser alle Luftblasen zu entfernen. . . . .

»Lässt man das Gold langsam erkalten, z. B. bei der Schmelzung im Porzellanofen, so bemerkt man gewöhnlich eine größere Höhlung nicht, aber das Gold ist auf der Oberfläche noch deutlicher krystallisirt, und die größeren Krystalle schließen noch deutlicher kleine Höhlungen ein. Unter Decken geschmolzen ist die Oberfläche glatt und glänzend, aber tiefe Löcher bilden sich auch hier, und nicht selten finden sich kleine Theile von der Masse der Decke in dem Golde eingeschlossen, was man beim Auswalzen des Regulus bemerkt.«

Brisson*) ließ möglichst dichte Stücke aus großen Goldbarren herausschneiden und fand als spez. Gewicht 19,2581 und nachdem es durch Hammerschläge bearbeitet war, bis sich das spez. Gewicht nicht mehr änderte, 19,3617. G. Rose fand bei einem Versuche das spez. Gewicht des geschmolzenen Goldes 19,2689 und nachdem es auf der Münze durch Prägen zusammengepresst war, 19,3202.

Troost und Hautefeuille (1876) zeigten ferner, dass Gusseisen, namentlich manganhaltiges, im Schmelzfluss erheblich viel Wasserstoff aufnehmen kann. Wurde dasselbe längere Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre von Atmosphärendruck belassen und dann plötzlich der Druck vermindert, so zeigte sich lebhaftes Umherschleudern von Metalltröpfchen und Graphitblättchen in Folge des Entweichens der Wasserstoffbläschen, und wurde gleichzeitig die Temperatur erniedrigt, so dass Erstarrung eintrat, so erhielt man die Erscheinungen, welche beim Silber als Spratzen bezeichnet werden.

Siliciumreiches Gusseisen vermag nur sehr wenig Wasserstoff aufzunehmen. Auch Kohlenoxyd und Stickstoff finden sich im Gusseisen vor (Cailletet 1865).

Nach Brustlein (1883) würde sich durch Wasserstoffabsorption des Eisens auch erklären, dass eine Explosion erfolgt, wenn ein kaltes, sorgfältig getrocknetes Metallstück in flüssiges Eisen eingetaucht wird.

Von besonderem Interesse sind die Versuche von Fr. C. G. Müller, welcher durch Anbohren von Eisenblöcken die darin occludirten Gase befreite und genau analysirte. Zu diesen Untersuchungen gab den Anlass die beim Converterbetrieb gemachte unangenehme Erfahrung, dass das Eisen im flüssigen Zustande soviel verschiedenartige Gase absorbirt, dass sich beim Erstarren Blasen bilden, die ein sogenanntes »Steigen« des Gusses veranlassen und bewirken, dass der erhaltene Eisenblock mehr oder minder porös oder selbst von wurmförmigen Röhren durchzogen ist, die seine Festigkeit bedeutend vermindern. In manchen Fällen tritt sogar ähnlich wie beim Silber und Kupfer ein Aufwallen und Umherspritzen von glühenden Metallpartikelchen ein.

Die Bohrversuche ergaben das überraschende Resultat, dass ein stumpfer Bohrer mehr Gase frei macht, als ein scharfer.

So hatte ein scharfer Bohrer frei gemacht

21/⁰⁰ Gas (67,1 H, 33,3 N, und 1,6 CO)

bei dichtem Stahl und

75/⁰⁰ Gas (52,5 H, 44,9 N)

bei grauem Roheisen. Der stumpfe Bohrer dagegen ergab im ersten Falle

1100/⁰⁰ Gas (88,7 H, 10,3 N),

im anderen 600/⁰⁰ Gas (54,5 H, 45,5 N).

*) Pesanteur spécifique des corps. Paris 1787, pag. 4.

Da der Bohrer unter Wasser arbeitete, vermuthete man, dass der stumpfe Bohrer durch größere Wärmeerzeugung Wasserzersetzung bewirke, doch lieferte ein Versuch mit Oel dasselbe Resultat, und außerdem wäre die erzeugte Temperatur zur Wasserzersetzung durchaus unzureichend gewesen. Vermuthlich beruht die stärkere Wirkung des stumpfen Bohrers darauf, dass er feinere Spähne ablöst und daher mehr Gaseinschlüsse freilegt.

Ueber die Entstehung der wurmförmigen Canäle äußert sich Dürre:

»Ein Stahl- oder Flusseisenblock zeigt stets eine mehr oder minder deutliche Rinde von normal zur Abkühlungsfläche gelagerten, strahligen, nadelförmigen Krystalloiden — Krystalle kann man kaum sagen. Diese Rinde bildet sich jedenfalls sehr schnell und durchläuft die Stadien der Abkühlung bis zum Erstarren in einigen Sekunden. Die hierbei austretenden Gase können nur nach dem Innern, welches noch flüssig ist, zurückströmen; die von der Coquillenfläche aus anschießenden krystallinischen Gebilde, durch flüssige »Mutterlauge« von einander getrennt, drücken die Gasausscheidungen zu länglichen walzenförmigen Blasen zusammen, welche bei dem meist rundlichen überflossenen Charakter der einzelnen prismatischen oder nadelförmigen Krystalle schließlich zu wurmförmig gekrümmten Hohlräumen werden. Diese wurmförmigen Räume enden mit der strahlig nadligen Rinde, wogegen die weiter nach innen stattfindenden Ausscheidungen ganz entschieden bei einem Aggregatzustand des Metalls geschehen müssen, der sie nicht festhält, sondern nach oben durch die ganze Masse hindurch entweichen lässt. Nur der oberste Theil des Blockes wird Blasen enthalten, weil er schließlich auch einen bestimmten Zustand von Dickflüssigkeit erreicht, der den Einschluss von noch immer aus dem Innern steigenden Blasen verursacht.«

Bei mikroskopischen Versuchen hat man übrigens dann und wann Gelegenheit, das Entstehen von Wurmröhren in Krystallen direkt zu beobachten, wenn beim Fortwachsen der Krystalle gleichzeitig Gase frei werden. Man sieht dann die Bläschen auf der Oberfläche der Krystalle entstehen, und da nun an diesen Stellen kein Material mehr zutreten kann, so wächst nur die zwischenliegende Fläche, und schließlich würden die Gasblasen umwachsen, wenn sie sich nicht eben in gleichem Schritt mit dem Wachsthum des Krystalls vergrößerten, d. h. immer wieder über der Oberfläche des Krystalls hervortreten würden, so dass nothwendig Canäle mit rundem Querschnitt entstehen müssen.

Ueber eine Beobachtung gelegentlich von Löslichkeitsbestimmungen, welche zeigt, dass bei der Ausscheidung von Krystallen im Hofe derselben der Gasgehalt der Lösungen unter Umständen so sehr zusammengeschoben wird, dass dort Uebersättigung herrscht, berichtet Möller (1862):

»Die Salzkrystalle (Na_2SO_3), welche sich in der Röhre befanden, condensirten rasch eine große Menge Gas an ihrer Oberfläche, welches die unmittelbare Berührung zwischen Lösung und festem Salz aufhob. Bekanntlich hat das Na_2SO_3 eine große Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden; es wurde deshalb die Ausscheidung gehemmt, bis etwa ein Krystall zerbrach, und nun erfolgte die Ausscheidung mit einem Male. Es konnte auch sehr gut der Fall eintreten, dass sich im absteigenden Schenkel des Lösungsrohrs noch weniger Salz ausgeschieden hatte, als die Krystallisation durch die Gasschicht gehemmt wurde, alsdann konnte gegen die Regel ein zweiter Versuch eine größere Löslichkeit ergeben als der erste. Diese massenhafte Verdichtung des Gases trat jedesmal zu Tage, sobald ich den Apparat öffnete; es entwickelte sich alsdann eine sehr große Menge Gas von der Oberfläche der Krystalle, während sich von dem Glas nur äußerst wenige Bläschen loslösten.«

Ueber die Ausscheidung von Gasblasen beim Gefrieren von Wasser hat Maw (1887) einige Beobachtungen angestellt. Die Blasen wurden zahlreicher in dem Maße, als die Dicke der Eisdecke zunahm, was sich leicht in der Weise erklärt, dass das noch rückständige Wasser immer mehr (an Luft) übersättigt wird, je mehr Eis sich ausscheidet.

Sehr bekannt ist, dass geschmolzene Bleiglätte reichliche Mengen von Sauerstoff aufnimmt.

Nach Hautefeuille (1880) nehmen ferner saure Vanadate von Kalium, Natrium und Lithium im geschmolzenen Zustand Sauerstoff auf, den sie bei rascher Abkühlung, wobei sie glasig erstarren, festhalten. Erfolgt die Abkühlung indess langsam, wobei krystallinische Erstarrung eintritt, so entweicht der Sauerstoff in Bläschen und macht die Masse schwammig.

Deville beobachtete, dass ein Glas, hergestellt aus Kalk und Smaragd, in der Glühhitze beträchtliche Mengen Wasserstoff aus den Flammengasen aufnimmt und denselben beim Abkühlen in Form von Bläschen wieder entlässt.

Obsidian ist ein natürliches Glas, welches viel Wasserdampf absorbirt enthält, der daraus entweicht, wenn man es zum Erweichen erhitzt. Durch die zahlreichen auftretenden Bläschen wird dann die Glasmasse schaumig aufgetrieben und verwandelt sich in Bimsstein.

Bei Versuchen über Herstellung künstlicher Diamanten machte Hannay (1881) die Beobachtung, dass festes Glas oberhalb 200° und bei einem Druck von 200 Atmosphären Sauerstoff und Kohlensäure reichlich absorbirt und auch festhält, wenn es unter Druck erstarrt. Wird aber derartig mit Gas gesättigtes Glas an freier Luft wieder bis zum Weichwerden erhitzt, so verwandelt es sich in Folge reichlicher Blasenbildung im Innern in Schaum.

Gaspar (1886) stellte in zugeschmolzenen Glasröhren Wasserstoff, Kohlensäure, Stickoxyd oder Kohlenoxyd dar und erhitzte sie während 15 Stunden auf 240°. Nach dem Oeffnen zeigte sich die Innenfläche der Röhren schaumig aufgetrieben.

c) Dissociation von Flüssigkeiten.

Wenn sich übersättigte Gaslösungen durch chemische Umsetzung bilden, sei es durch Auflösung eines festen oder flüssigen Körpers oder einfach durch Erhitzung, so nimmt durch Freiwerden des Gases das Gesammtvolumen der Mischung erheblich zu. Man könnte nun auf die Vermuthung kommen, dass Verhinderung dieser Volumzunahme, also Vergrößerung des Druckes, auch auf den chemischen Prozess von wesentlichem Einfluss sein müsse. Eine nähere Ueberlegung zeigt jedoch leicht, dass eine solche Schlussfolgerung unzutreffend ist.

Wir müssen wohl unterscheiden zwischen dem chemischen Prozess selbst, der zunächst nur eine neue Flüssigkeit ohne erhebliche Aenderung des Gesammtvolumens erzeugt, somit nicht in höherem Grade von der Einwirkung des Druckes abhängig sein kann, als dies früher (I. pag. 813) allgemein für Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern oder solchen unter sich nachgewiesen wurde, und der Ausscheidung des Gases aus der übersättigten Lösung, die allerdings nach dem oben bemerkten sehr erheblich vom Drucke abhängig ist, insofern der Absorptionscoefficient mit dem Drucke steigt.

Berthelot (1877) macht z. B. darauf aufmerksam, dass bei den Versuchen von Pictet über die Verflüssigung des Sauerstoffs die Entwicklung desselben aus geschmolzenem chlorsaurem Kali selbst durch einen Druck von 320 Atmosphären nicht merklich beeinflusst wurde.

Durch verstärkten Druck kann man also wohl die Gasausscheidung in Folge chemischer Zersetzung hindern, d. h. das Gas zwingen, sich in der Flüssigkeit aufzulösen, nicht aber den chemischen Prozess selbst. Den vorliegenden Beobachtungen zu Folge scheint allerdings die durch Auflösung des Gases bedingte Veränderung der Flüssigkeit indirekt auf die chemische Wirkung derselben eine Rückwirkung zu üben, ja dieselbe völlig hindern zu können. So ist z. B. nach J. A. Müller (1887) um Chlorkalium durch kohlensaures Methylamin und Kohlensäure in Bicarbonat umzuwandeln, bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von 3 Atmosphären nöthig. Bei 0° genügt schon der gewöhnliche Atmosphärendruck.

Cailletet (1869) untersuchte den Einfluss des Druckes auf die chemische Reaktion zwischen Zink und Salzsäure, von Kalkcarbonat und Salpetersäure und verschiedener anderer Metalle mit diesen Säuren.

Die beiden aufeinander einwirkenden Stoffe wurden in ein gläsernes Capillarrohr gebracht und dieses durch eine Kupfercapillare mit einem schmiedeisernen Recipienten verbunden, in welchem Druck bis zu 300 Atmosphären hergestellt werden konnte.

Je mehr der Druck anwuchs, um so langsamer wurde die Reaktion, um schließlich ganz aufzuhören. Selbst die Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser wurde durch so hohe Drucke wesentlich verlangsamt. Zur Aufhebung der Wasserstoffentwicklung aus Schwefelsäure und Zink war ein Druck von 150 Atmosphären erforderlich, zur Unterdrückung der Kohlensäureentwicklung aus kohlensaurem Kalk genügte schon ein geringerer Druck.

Vermuthlich hat es sich bei diesen Versuchen nicht um eine wirkliche Unterdrückung des chemischen Prozesses gehandelt, sondern nur um Unsichtbarwerden der Gase in Folge ihrer sofortigen Absorption durch die Flüssigkeit und durch Bildung schützender Ueberzüge auf den Körpern, ähnlich wie auch durch Bläschenbildung sehr häufig chemische Prozesse beeinträchtigt werden können, indem die Bläschen den Zutritt des Lösungsmittels zu dem aufzulösenden Körper hindern.

Wird z. B. reines oder amalgamirtes Zink in verdünnte (5procentige) Schwefelsäure gebracht, so löst es sich nicht auf, da sich die Oberfläche desselben mit Wasserstoff bedeckt, welcher den weiteren Zutritt der Schwefelsäure hindert. Man kann indess den Lösungsvorgang dauernd erhalten, wenn man über der Flüssigkeit ein Vacuum herstellt, welches der verdichtenden Kraft der Zinkoberfläche entgegenwirkt oder wenn man einen Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, einführt, in welche der Wasserstoff hinein diffundiren kann, so dass er fortwährend entfernt wird.

Alles, was die rasche Entfernung der Bläschen begünstigt, beschleunigt dann auch scheinbar die chemische Reaktion. Hierauf ist es wohl zurückzuführen, dass Cailletet eine Beförderung der chemischen Reaktion durch Verdünnung der Luft beobachtete. So wurde im luftverdünnten Raume 1,68 mal mehr Aluminium von Salzsäure gelöst als bei Atmosphärendruck und 1,53 mal mehr Zink in Schwefelsäure, 2,51 mal mehr kohlensaurer Kalk in Salpetersäure.

Eine Fortsetzung der Versuche von Cailletet bilden diejenigen von Pfaff (1871), aus dessen Abhandlung ich einiges wörtlich wiedergebe.

»Der Apparat bestand aus einem großen, 8 cm in der Richtung der krystallographischen Nebenaxen dicken, klaren Bergkrystall, in welchem, in der Richtung einer dieser Nebenaxen, eine 4 cm tiefe, $5^1/_2$ mm weite cylindrische Höhlung von einer Säulenfläche aus gebohrt war. Mittelst eines aus einer stählernen Stange bestehenden Hebels konnte nun durch Gewichte ein beliebiger Druck auf diese, mit einer Guttaperchaplatte und

einer darauf folgenden Stahlplatte zu verschließenden Höhlung angebracht werden, der nöthigenfalls bis zu 2000 Atmosphären gesteigert werden konnte. Der Krystall war außerdem mit einer geraden Endfläche versehen, durch die man sehr scharf die ausgebohrte Höhlung und die in dieselbe gebrachten Körper und Vorgänge beobachten konnte.

»Brachte ich nun z. B. verdünnte Salpetersäure in die Höhlung und dann einen von der Guttaperchaplatte etwas herabhängenden Kalkspathkrystall, so bemerkte ich nach dem Verschluss, dass eine kurze Zeit noch ungemein kleine Gasblasen aufstiegen, dann immer seltener und schließlich hörte die Gasentwicklung völlig auf. Selbst wenn man Tage lang den Druck in der Weise constant erhielt, trat die Gasentwicklung nicht mehr auf, begann aber in dem Momente sehr lebhaft wieder, in dem man den Druck verminderte.

»Bei 10°—15° C. genügten zur Hemmung der Gasentwicklung Drucke von 55—60 Atmosphären. Um die Entwicklung des Wasserstoffs aus Zink und Schwefelsäure aufzuheben, war ein Druck von 80 Atmosphären erforderlich.

»Auch die Capillarität kann durch Druck gehemmt werden. . . . . . Eine vierfache Lage Filtrirpapier zwischen zwei vollkommen ebenen Glasplatten ließ schon bei einem Drucke von drei Atmosphären Indigolösung nicht mehr eindringen.

»Gebrannter Gyps in einen Eisencylinder eingestampft und einem Drucke von 40 Atmosphären ausgesetzt, ließ Wasser nur wenige Millimeter tief eindringen, während ohne Beschwerung die Vergypsung sich in wenigen Stunden durch die ganze Röhre hindurch fortgesetzt hatte. Selbst als Streifen von Filtrirpapier in den Gyps eingelegt und der Druck auf 6 Atmosphären erniedrigt wurde, fand das Eindringen nicht mehr statt.«

Nach Cailletet (1869) hört bei sehr hohen Drucken auch die Wasserzersetzung im Voltameter auf. Da nun das Wasser durch den hohen Druck weder ein Isolator noch ein metallischer Leiter wurde, bleibt nur übrig anzunehmen, dass sich die Gase in flüssiger (gelöster) Form ausgeschieden haben.

Voigt (1800) hatte beobachtet, dass die Wasserzersetzung selbst bei einem Drucke von 8,63 Atmosphären nicht aufhört. Gassiot (1854) war bis zu 447 Atmosphären gelangt. Schließlich zersprangen stets die Gefäße. Simon (1802), Wilkinson und Sylvester (1806) kamen zu entgegengesetzten Resultaten, vermuthlich wegen zu geringer elektromotorischer Kraft ihrer Säulen.

J. W. Clark (1885) zeigte neuerdings, dass der Einfluss des Druckes auf die Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure wesentlich von der Lage der Elektroden abhängig ist. War die Kathode oben im Gefäße angebracht, die Anode unten, so hörte der Durchgang des Stromes

bald auf, selbst bei einer elektromotorischen Kraft von 30 Volts, wahrscheinlich in Folge der Bildung concentrirter Schwefelsäure an der Anode. Bei umgekehrter Anordnung der Elektroden ging die Elektrolyse weiter bis zum Platzen des Gefäßes.

Wenn nun die eben besprochenen Vorgänge wahrscheinlich nur eine indirekte Wirkung des Druckes sind, so giebt es doch eine große Zahl chemischer Umsetzungen, verbunden mit Gasentwicklung, bei welchen eine direkte Wirkung stattfindet in ähnlicher Weise, wie z. B. bei der Verwitterung krystallwasserhaltiger Salze, der Dissociation von Chlorsilberammoniak etc., wie sie oben besprochen wurden. Es sind solche Fälle, die eine sehr niedrig liegende Umwandlungstemperatur haben, d. h. die bei geringer Erwärmung sich in Gaslösung umsetzen und bei Abkühlung wieder zurückbilden, so dass in der Flüssigkeit schon bei niedrigen Temperaturen ein Gleichgewichtszustand zwischen unzersetzter Substanz und ihren Zersetzungsprodukten eintritt. Scheidet sich z. B. bei Temperaturerhöhung Gas aus, so ist das Gleichgewicht gestört und kann von Neuem erst dann eintreten, wenn durch fortgesetzte Gasausscheidung (im geschlossenen Raume) sich nach und nach ein so hoher Druck (Dissociationstension) hergestellt hat, dass der dadurch bedingte Mehrgehalt an gelöstem Gas demjenigen Mischungsverhältnis entspricht, welches der die Gasausscheidung veranlassenden erhöhten Temperatur zukommt, und ebenso wird bei sinkender Temperatur so lange Rückbildung und Absorption des Gases stattfinden und der Druck soweit sinken, bis die nunmehr dem verminderten Druck entsprechende absorbirte Gasmenge gerade denjenigen Procentsatz ausmacht, der dem der niedrigeren Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustande zukommt.

Die Dissociation von Flüssigkeiten ist also in gewissem Sinne verschieden von derjenigen fester Körper, z. B. des kohlensauren Kalks, indem bei letzteren kein derartiger Gleichgewichtszustand sich herstellen kann, welcher für die Ausscheidung des Gases bestimmend ist, vielmehr nur im Gase selbst, und darin beruht auch die Analogie mit den in Bd. I Seite 605 u. ff. erörterten Aenderungen.

Auch hier ist wahrscheinlich gleichzeitig im Gase ein Gleichgewichtszustand zwischen Gas und einer Spur darin gelöster Flüssigkeit vorhanden, dessen Ueberschreitung zum gleichen Resultate führt, wie die des Gleichgewichts in der Flüssigkeit. Die flüssige Gaslösung und die gasförmige Flüssigkeitslösung sind unter sich im Gleichgewicht, ähnlich wie zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, von welchen jede eine mehr oder minder große Menge der andern aufnehmen kann.

Die Dissociation fester Körper gleicht im Gegensatz dazu dem Gleichgewichtszustande zwischen Krystall und Mutterlauge. Einige Beispiele sind:

1) Chlorschwefel. — Nach den Beobachtungen von Michaelis und Schifferdecker (1873) zersetzt sich Chlorschwefel beim Erwärmen in einer Chloratmosphäre derart, dass seine Zusammensetzung ist bei

Grad C.:	20	30	50	65	85	90	100	110	120	130
SCl_2:	93,4	87,2	75,4	66,8	54,1	26,5	19,5	12,4	6,4	0,0
S_2Cl_2:	6,6	12,8	24,6	33,2	45,9	73,5	80,5	87,6	94,6	100,0.

Die Erhitzung wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Wasser- oder Schwefelsäurebade vorgenommen, während gleichzeitig ein langsamer Chlorstrom durch den Kolben geleitet wurde. Man sieht, dass zwischen 85° und 90° eine relativ sehr starke Zersetzung eintritt.

Würde man nicht mit Rückflusskühler (d. h. bei Atmosphärendruck), sondern im geschlossenen Gefäße den Vorgang untersuchen, so müsste in dem Maße, wie das Chlor aus der Flüssigkeit entweicht, der Druck desselben wachsen und damit die Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit, so dass schließlich ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei welchem die Chlorausscheidung ein Ende nimmt, da der Druck des freien Chlorgases mit gleicher Intensität Absorption des Gases bedingt. Nur Erhöhung der Temperatur wird weitere Chlorentwicklung veranlassen können, worauf sich aber alsbald ein neuer, der höheren Temperatur entsprechender Gleichgewichtszustand herstellt. Der so gemessene Druck wäre die Dissociationstension des Chlorschwefels. Jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Dissociationstension, doch stellt sie sich nicht unmittelbar nach Herstellung der neuen Temperatur her, sondern je nach den Umständen, insbesondere je nach der Umwandlungsgeschwindigkeit der Lösung früher oder später.

Michaelis und Schifferdecker haben ferner auf dieselbe Weise auch die Dissociation des vierfach Chlorschwefels untersucht. Derselbe ist eine leicht bewegliche gelbbraune Flüssigkeit, welche nur in einer Umgebung von sehr niedriger Temperatur existiren kann. Selbst bei — 10° verlor sie unter lebhaftem Aufkochen Chlor, und zwar unter gleichzeitiger Erniedrigung der Temperatur, so dass sich um das in einer concentrirten Kochsalzlösung stehende Gefäß alsbald eine Eiskruste ansetzte. Als nach dem Aufhören des Kochens das Gefäß aus der Kältemischung herausgenommen wurde, zeigte es noch eine Temperatur von — 12° (bei 0° Lufttemperatur) und diese änderte sich selbst im Laufe einer Stunde nur wenig. Durch das Entweichen des Chlors geht der vierfach Chlorschwefel in den gewöhnlichen zweifach Chlorschwefel über, was sich äußerlich durch Aenderung der gelbbraunen Farbe in dunkelrothe kundgiebt.

Bei Atmosphärendruck in einer Chlorgasatmosphäre stellten sich folgende Gleichgewichtszustände in der Flüssigkeit her:

Temperatur:	— 22°	— 15°	— 10°	— 7°	— 2°	+ 0,7°	+ 6,2°
SCl_4:	100,0	42,0	27,6	22,0	12,0	8,9	2,4
SCl_2:	0,0	58,0	72,4	78,0	88,0	91,1	97,6.

Isambert und Roozeboom (1885) sind der Meinung, dass die Lösung von Chlor nur eine physikalische sei, weil sich bei Lösung von Ammoniak in Wasser, ebenso bei $BrCl$, $NOCl$, $NOCl_3$, $NOBr$, $NOBr_3$, NO_2Cl, NO_2Br, CrO_2Cl_2 und Cl_2 Aehnliches zeige, desgleichen die von Roscoe, Dittmar, Sims und Gay untersuchten Verbindungen von Eisenoxydsalzen mit Stickoxyd. Indess sprechen andere (thermochemische) Untersuchungen nicht dafür, dass diese Lösungen rein physikalische seien.

2) Bromwasserstoffsäure. — Roozeboom (1885) untersuchte die Dissociationsspannung einer Lösung von Bromwasserstoffsäure in Wasser, welche Lösung höchst wahrscheinlich eine chemische ist, insofern, wie Berthelot (1878) nachgewiesen hat, daraus bei niedriger Temperatur Krystalle der Verbindung $HBr2H_2O$ sich ausscheiden. Diese Krystalle haben, wie Roozeboom zeigt, die Eigenschaft, bei einer bestimmten Temperatur F (11,3°) ohne Gasverlust scheinbar zu schmelzen. Sie zerfallen dabei in $2H_2O + HBr$, wobei letzteres sich in dem Wasser vollständig auflöst.

Für verschiedene Drucke ergaben sich nachstehende Schmelzpunkte:

$p =$	10	25	50	75	100	150	250 Atmosphären
$t =$	— 3,4°	— 2,9°	— 2,4°	— 1,6°	— 1,1°	+ 0,0°	+ 0,3°.

Bei Temperaturen unter F ist die Schmelzung mit Gasentwicklung, also Vermehrung des Gesammtvolumens verbunden, bei Temperaturen über F mit Gasabsorption, also Volumverminderung. Im letzteren Falle sinkt mit steigendem Druck die Dissociationstemperatur bis zu einem nicht weiter ausgezeichneten Punkte B (15,5°), um dann wieder regelmäßig zu steigen. Bei genügend hohem Drucke scheidet sich der Bromwasserstoff nicht gasförmig, sondern als mit der wässrigen Lösung unmischbare oder beschränkt mischbare Flüssigkeit aus, was sich durch eine Aenderung der Dissociationscurve bei einer bestimmten Temperatur L bemerkbar macht.

3) Untersalpetersäure ist im flüssigen Zustande dunkelgelb gefärbt, die Färbung wird indess mit sinkender Temperatur immer blasser und verschwindet schließlich fast ganz. Die feste Untersalpetersäure ist farblos.

4) Bicarbonate. — Aus den Lösungen der Bicarbonate von Calcium und Baryum nimmt nach den Beobachtungen von Gernez ein Strom von Luft, reinem Wasserstoff oder eines anderen indifferenten Gases Kohlensäure fort, während sich das neutrale Carbonat niederschlägt. Beim Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstroms durch eine Lösung von Kaliumbicarbonat wurde selbst bei 10° Zersetzung beob-

achtet. Entsprechend zersetzen sich die Lösungen auch bei längerem Stehen an der Luft.

Andere Flüssigkeiten, welche während der Ausscheidung eines Gases gleichzeitig einen festen Körper ausscheiden, sind JCl, Se_2Cl_2, Se_2Br_2, die Verbindungen von SO_2 mit Kampher und die von Ammoniak mit Ammoniaksalzen. Eine nähere Untersuchung von $NH_4Br \cdot 3NH_3$ hat Roozeboom (1885) ausgeführt.

Leitet man nach Debray durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Kali, welche Krystalle dieses Salzes enthält, einen Luftstrom, so nimmt dieser beständig Kohlensäure mit und nach und nach verschwinden alle Krystalle, indem sich das saure Salz in einfach kohlensaures verwandelt. In ähnlicher Weise findet die Zersetzung im Vacuum statt. Im begrenzten Raume bildet sich schließlich eine bestimmte Dissociationstension. Ebenso verhalten sich andere Bicarbonate, z. B. von Kalk, Baryt etc., Schwefelwasserstoffverbindungen (z. B. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium), Biacetate, Bisulfite etc.

5) Ammoniaksalze. — Wohl alle Ammoniaksalze verlieren sowohl beim Kochen ihrer Lösungen, wie auch bei längerem Stehen an der Luft oder beim Durchleiten indifferenter Gasströme Ammoniak. Nach Dibbits sind dissociirt bei 100° von Ammoniumchlorid 0,062, -nitrat 0,072, -sulfat 1,1, -oxalat 6,7, -acetat 7,0 Procent.

6) Acetate. — Ebenso wie bei den Ammoniaksalzen beobachtete Dibbits bei Essigsäuresalzen Dissociation und zwar (bei 100°) bei dem Acetat von Natrium 0,14, von Baryum 0,064, von Blei 5,0, von Silber 0,72 Procent. Gernez konnte namentlich verschiedene Biacetate durch Ströme indifferenter Gase zersetzen.

7) Chlorcalciumlösung. — Nach Dibbits treten bei hochsiedenden Chlorcalciumlösungen, z. B. bei $CaCl_2 + 4H_2O$ bei 148° im Halse des Gefäßes sauer reagirende Wassertropfen auf, es muss also eine Abspaltung von Salzsäure eintreten. Bei Anwendung einer Retorte erkennt man erst bei 160° saure Reaktion des überdestillirenden Wassers, weil die im Halse der Retorte sich condensirenden salzsäurehaltigen Tröpfchen wieder in dieselbe zurückfließen.

8) Chlorhydrat. — Die Tension des aus in Wasser gelösten Chlorhydrat entweichenden Chlors beträgt nach Isambert (1878)

bei	0°	5°	8°	11°	14,5°
mm	230	481	671	950	1400.

Bei 9° ist die Dissociationstension gleich dem Atmosphärendruck, deshalb wird bei dieser Temperatur durch einen Luftstrom alles Chlor nach und nach ausgetrieben. Die Lösung von Chlor in Wasser ist also unter 9° Lösung des Hydrats, über 9° Lösung des Chlors selbst.

6. Verdampfung.

a) Dampfspannung.

Die große Analogie, welche zwischen Schmelzen und Erstarren einerseits, sowie zwischen Verdampfen und Condensation andererseits besteht, sowie die Analogie zwischen chemischer Zersetzung von Flüssigkeiten in gasförmige Bestandtheile und dem Vorgang der Verdampfung legt es sehr nahe, die gasförmige Modifikation des Körpers ebenso wie die flüssige als selbständige chemische Verbindung aufzufassen und zwar ebenfalls von der Ordnung der Molekülverbindungen, nicht der atomistischen, worauf schon die Größenordnung der Wärmetönung hinweist.

In der That wurden schon bald nach Entdeckung der Dissociation flüssiger und fester Körper ähnliche Vermuthungen aufgestellt und der Parallelismus von Dampftension und Dissociationstension klar dargelegt. Nichtsdestoweniger haben die meisten Physiker und Chemiker vorgezogen, diese Analogie unbeachtet zu lassen und »Continuität des flüssigen und Gaszustandes« anzunehmen, zum Theil wohl aus dem Grunde, weil vom Standpunkte der Molekulartheorie die letztere Hypothese als die »einfachere« erscheint. Legen wir die Molekulartheorie indess nicht zu Grunde, wie es hier durchgängig geschehen ist, so ist umgekehrt die erste Auffassung die einfachere, ja die einzig mögliche, wenn wir eine klare, nicht nur einzelne, sondern alles umfassende Beschreibung der Erscheinungen geben wollen. Es verhält sich hiermit wie mit manchen mathematischen Untersuchungen. Unter Annahme bestimmter Hypothesen kann man wohl diese und jene Größe für identisch erklären und die Rechnung wird dadurch einfacher. Legt man solche Hypothesen aber nicht zu Grunde, so ist das richtige Verfahren dies, die betreffenden Größen zunächst als verschieden zu betrachten und durch verschiedene Buchstaben zu bezeichnen. Sind sie thatsächlich identisch, so wird sich dies im Laufe der späteren Untersuchung schon ergeben, die Richtigkeit der Rechnung kann durch die Wahl verschiedener Buchstaben nicht beeinflusst werden. In diesem Sinne betrachte ich es auch vortheilhafter, Gas und Flüssigkeit jetzt, wo die Annahme der Identität eine unwahrscheinliche und unbeweisbare Hypothese ist, als chemisch verschieden, d. h. als zwei physikalisch isomere Modifikationen des betreffenden Stoffes aufzufassen und alle Erscheinungen so zu beschreiben, als wäre dies wirklich der Fall. Hierdurch können, falls wirkliche Identität vorhanden wäre, nur Weitläufigkeiten, aber keine Irrthümer entstehen.

Sind nun aber Dampf und Flüssigkeit verschiedene Körper, ebenso

wie Flüssigkeit und fester Körper, so tritt weiter die Frage an uns heran: findet, analog wie beim »Schmelzen« und bei der Dissociation der Flüssigkeiten angenommen wurde, zunächst eine Lösung der Flüssigkeit im Gase statt und momentan hierauf eine spontane Umwandlung der Lösung und ebenso bei der Condensation zunächst Ausscheidung der gelösten flüssigen Modifikation und hierauf momentane Ergänzung des gestörten Gleichgewichts, oder sind alle diese Prozesse als durchaus einfache Erscheinungen aufzufassen?

Der großen Analogie mit den Dissociationserscheinungen halber erscheint die erstere Annahme als die wahrscheinlichere. Immerhin würde für die andere der Umstand sprechen, dass sowohl bei der Verdampfung wie bei der Condensation keine von der Geschwindigkeit der Wärmeentziehung unabhängige Geschwindigkeit des Vorgangs nachweisbar ist. Während z. B. erstarrendes Glycerin nur äußerst langsam erstarrt, mögen wir die Wärme rasch oder langsam entziehen, so findet die Condensation von Wasserdampf, soweit wir dies wissen, ganz in gleichem Verhältnis rascher statt, je rascher wir die Wärme entziehen und die Verdampfung wird um so lebhafter, je rascher wir die Wärme zuführen.

Wenn also die genannten Vorgänge in obigem Sinne als complicirte Erscheinungen aufgefasst werden können, so muss angenommen werden, dass die Umwandlungszeit eine unmessbar kurze ist und dass die Herstellung des Gleichgewichts der Störung in unmessbar kurzer Zeit folgt.

Geben wir dies zu, so muss weiter angenommen werden, dass die Flüssigkeit im Allgemeinen nicht die reine flüssige Modifikation des betreffenden Körpers darstelle, auch nicht allein, wie früher angenommen wurde, eine Lösung der festen in der flüssigen Modifikation, sondern sowohl eine Lösung der festen wie auch insbesondere der gasförmigen. Der Gehalt einer Flüssigkeit an dampfförmiger Modifikation wäre dann um so größer, je höher die Temperatur steigt.

Der Gang der spezifischen Wärme des Wassers, wie er von Velten (1884) und Dieterici (1888) beobachtet wurde, stimmt mit dieser Annahme überein, indem dieselbe mit steigender Temperatur nicht gleichförmig, sondern immer rascher zunimmt, was kaum anders zu deuten ist, als in der Art, dass zu der eigentlichen spezifischen Wärme noch eine andere latente Wärme, die Dissociationswärme, hinzutrete. (O. L. 1877 und 1885.)

Sobald nun bei bestimmtem Druck der Gasgehalt ein bestimmtes Maß überschreitet, stellt die Flüssigkeit eine übersättigte Dampflösung dar und die Abscheidung von Dampf wird durch dieselben Umstände veranlasst werden können, wie bei einer andern übersättigten Gaslösung. Dass in der That das Entweichen der Dampfblasen aus siedenden Flüssigkeiten eine große Analogie zeigt mit dem Entweichen von Gasblasen

aus übersättigter Lösung, wurde schon von Gay-Lussac als auffallend hervorgehoben. Gernez (1874 und 1875) nennt das Sieden ein Verdampfen der Flüssigkeit nach der Oberfläche von Gasblasen, welche man ins Innere der Flüssigkeiten bringt, erkannte also bereits klar, dass beim Aufheben von Siedeverzügen Gasblasen dieselbe Rolle spielen, wie bei übersättigten Gaslösungen. Der Druck in der Blase ist gleich der Summe des Druckes von Gas und Dampf, wird also leicht größer werden als die Summe von Atmosphärendruck, Druck der überstehenden Flüssigkeitssäule und Druck in Folge der Oberflächenspannung der Blase, so dass dann letztere sich vergrößern und in stetiger Folge kleinere Blasen absondern wird, die in der Flüssigkeit aufsteigen, weil sie selbst durch Anhaften an dem Körper, mit welchem sie eingeführt wurde (oder am Boden oder der Wandung des Gefäßes), am Aufsteigen verhindert ist.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Verdampfung und Gasausscheidung besteht aber darin, dass letztere allmählich schwächer wird, indem der Gehalt der Flüssigkeit an Gas sich allmählich erschöpft, während die Dampfbildung ungestört gleichmäßig weiterschreitet, falls nur Temperatur und Druck constant gehalten werden, da ja das Mischungsverhältnis von gasförmiger und flüssiger Modifikation stets der herrschenden Temperatur entsprechend sich wieder ergänzt, sobald es durch Entweichen einer Dampfblase gestört wurde. Findet die Verdampfung in einem geschlossenen Gefäße statt, so schreitet sie so lange weiter, bis die Dampftension dem Mischungsverhältnis von Dampf und Flüssigkeit entspricht, ebenso wie in einer Gaslösung unter gleichen Umständen ebenfalls die Gasausscheidung nur so lange andauert, bis der Druck des Gases derjenige geworden ist, bei welchem sich eine Gaslösung von der gegebenen Zusammensetzung herstellen würde. Der Dissociationstension entspricht im Falle der Verdampfung die sogenannte Dampftension, die Spannung des mit Flüssigkeit in Contakt stehenden Dampfes.

Die Geschwindigkeit der Verdampfung in einem fremden Gase ist von ähnlichen Umständen abhängig, wie die Auflösung eines Krystalls in einer Flüssigkeit. Ebenso wie hier das Concentrationsgefälle, ist bei der Verdampfung, ausgiebige Wärmezufuhr vorausgesetzt, das Gefälle des Partialdruckes des Dampfes in erster Linie maßgebend.

Befindet sich die Flüssigkeit z. B. in einem vertikal stehenden engen Glascylinder, so kann man annehmen, dass dicht an der Flüssigkeitsoberfläche der Dampf gerade den Sättigungsdruck besitzt, dagegen im Niveau des Gefäßrandes, wo aller austretende Dampf alsbald durch die Strömungen in der äußeren Luft fortgeführt wird, der Partialdruck Null herrsche. Zwischen diesen beiden Grenzen werden sich alle möglichen Uebergangswerthe finden; es besteht ein regelmäßiges Gefälle des Partialdrucks von der Oberfläche bis zur Gefäßmündung, welches im Wesent-

lichen unabhängig ist von dem Querschnitt des Gefäßes, dagegen größer wird, wenn die Höhe des über die Flüssigkeit vorragenden Theiles des Gefäßes abnimmt und wenn die Temperatur zunimmt, da diese den Sättigungsdruck selbst erhöht.

Dementsprechend fand Stefan (1873) bei Messungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit in vertikal stehenden Röhren, dass dieselbe unabhängig ist vom Durchmesser der Röhre, dagegen dem Abstande der Flüssigkeitsoberfläche vom offenen Ende der Röhre verkehrt proportional und dass sie mit der Temperatur steigt, proportional dem $\log \frac{P}{P-p}$, wobei P den Luftdruck und p den der betreffenden Temperatur entsprechenden Sättigungsdruck bezeichnet.

Für den Siedepunkt wird $p = P$, also der Logarithmus unendlich, die Verdampfung findet nun ungemein rasch statt.

Wird nach Stefan (1873) ein Reagenzcylinder mit der Oeffnung nach unten in Schwefeläther eingetaucht, so addirt sich der Druck des Schwefelätherdampfes zu dem Luftdruck in der Röhre, somit dehnt sich, ähnlich wie bei den früher besprochenen Versuchen von Gernez, die in der Glasröhre enthaltene Luft aus und bald entweicht aus der Mündung des Reagenzglases eine Blase nach der andern. Notirt man nun die Zeiten des Austritts, so findet sich, dass die Zeiträume, in welchen aufeinander folgend gleichviel Blasen austreten, sich wenigstens zu Anfange verhalten wie die ungeraden Zahlen.

Enthält das Reagenzglas Wasserstoff an Stelle von Luft, so erfolgt die Verdampfung viermal rascher.

Winkelmann (1886) demonstrirt die Verschiedenheit der Verdampfungsgeschwindigkeiten in verschiedenen Gasen einfach in der Weise, dass er in ein Barometerrohr Luft, in ein anderes gleichviel Wasserstoff einbringt und nun in beide eine kleine Quantität Aether eintreten lässt. Es ensteht eine beträchtliche Depression des Quecksilbers in Folge der Verdampfung des Aethers, in dem Luft enthaltenden Barometerrohr findet sie aber weit langsamer statt als in dem andern.

Wird eine Flüssigkeit in einem vertikalen Rohre, wie bei den ersterwähnten Versuchen, über den Siedepunkt erhitzt, so ist nach den Untersuchungen von Gernez (1876) die Verdampfungsgeschwindigkeit unabhängig von der Natur des Gases, in welches hinein die Verdampfung stattfindet, was auch erwartet werden muss, indem in Folge der reichlichen Dampfbildung nun das Gefälle des Partialdrucks verschwindet, weil dann von der freien Oberfläche der Flüssigkeit bis zum Gefäßrande allenthalben gesättigter Dampf vorhanden ist. Dementsprechend erwies sich auch in diesem Falle die Verdampfungsgeschwindigkeit gänzlich unabhängig von der Tiefe der Flüssigkeitsoberfläche unter dem Gefäßrande.

Nur bei weiten Gefäßen treten Störungen ein und in solchen wächst deshalb die Verdampfungsgeschwindigkeit wesentlich rascher mit der Temperatur als bei engen, sie ist also bei niedrigen Temperaturen in engen Röhren wesentlich größer als in weiten.

Wie außerordentlich langsam die Verdunstung bei kleiner Oberfläche verläuft, zeigen z. B. einige Beobachtungen von Wüllner und Grotrian (1880) bei Schwefelkohlenstoff. Derselbe wurde in einem kleinen Fläschchen, wie es zu Dampfdichtebestimmungen gebraucht wird, in ein oben kugelförmig erweitertes, von (60,3°) warmem Wasser umgebenes Barometer gebracht. In bekannter Weise öffnete sich das Fläschchen in Folge des Ueberdrucks von innen von selbst und der Schwefelkohlenstoff floss aus. »Das Gläschen war dann beim Herabgehen des Quecksilbers in den Hals (des Barometers), dort wo die Kugel in das Rohr übergeht, hängen geblieben und an dem Gläschen haftete ein Tropfen Schwefelkohlenstoff. Trotzdem der Dampfraum dann so groß genommen war, dass der Dampf erheblich überhitzt war, konnte man den Flüssigkeitstropfen länger als eine halbe Stunde beobachten.

»Aehnliche Wahrnehmungen sind öfter gemacht worden; so ist am 24. November notirt, dass im Ballon I erst nach drei Stunden der Druck constant und 19 mm kleiner wurde, als in dem mit gesättigtem Dampfe gefüllten Ballon, weil der Schwefelkohlenstoff aus seinem Gläschen nicht ausfließen konnte*).

»Wenn die Flüssigkeiten aus den Gläschen ausgeflossen waren und sich in flacher Schicht über dem Quecksilber verbreiteten, so lange dasselbe noch mit großer Oberfläche in dem Ballon sich befand, war eine solche Verzögerung der Verdampfung nicht zu beobachten.«

Müller-Erzbach (1884 und 1887) benutzt Beobachtungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit, um daraus Schlüsse in Bezug auf die Dampftension zu ziehen. Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit den durch die barometrische Methode erhaltenen. Vielleicht ließe sich diese Methode auch verwerthen, um die Dampfspannung mikroskopisch kleiner Objekte, kleiner Krystalle und Tröpfchen zu messen.

Gewöhnlich dient zur Bestimmung der Dampftension in bekannter Weise das Vacuum eines Barometers. Soll umgekehrt die einer gegebenen Spannung z. B. dem Atmosphärendruck entsprechende Temperatur, der Siedepunkt bestimmt werden, so führt man am besten ähnlich wie Gernez eine kleine Glasglocke mit der Oeffnung nach unten in die Flüssigkeit ein und steigert die Temperatur so lange, bis in continuirlicher Folge Dampfblasen daraus entweichen. v. Babo ließ die kleine

*) »Der hier erwähnte Umstand ist bei der Dampfdichtebestimmung nach der sonst so ingeniösen Methode des Herrn V. Meyer zu beachten.«

Glasglocke als Hülle einer Thermometerkugel anfertigen, wobei dann das Thermometer selbst gleichzeitig als Stiel zum Halten der Glocke, wie auch als Thermometer zur genauen Temperaturbestimmung diente.

Main (1877) benutzt zur Siedepunktsbestimmung ein U-Rohr, dessen einer Schenkel geschlossen ist, dessen anderer Schenkel mit einer Vorrichtung (verstellbares Gefäß) in Verbindung steht, die gestattet, genau den Druck von 760 mm herzustellen. Das U-Rohr wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, wobei in dem geschlossenen Schenkel keine Luftblase mehr übrig bleiben darf, die absorbirte Luft durch Kochen ausgetrieben und dann durch Einsenken in ein geeignetes Flüssigkeitsbad die Temperatur so regulirt, dass die Flüssigkeit in beiden Schenkeln gleich hoch steht.

Ohne von diesen Methoden Kenntnis zu haben, habe ich selbst ähnliche ersonnen, die in der Zeitschr. f. Instrumentenkunde (II, 1882, 77) beschrieben sind. Dieselben sollten indess nicht dazu dienen, die Siedetemperatur bei gewöhnlichem Druck, sondern umgekehrt die Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Ich gebe nachfolgend eine gedrängte Uebersicht der angewandten Methoden, indem ich bezüglich des Näheren auf die Originalarbeit verweise.

Eine der ersten Anordnungen zeigt Fig. 400. *a* ist das Barometerrohr, welches oben mit Glasstöpsel und durch federnden Bügel mit Schraube befestigte Kappe verschlossen ist. Das Gefäß *e* des Barometers ist durch den Kautschukschlauch *d* mit dem Rohr verbunden, lässt sich wie bei einer Quecksilberluftpumpe heben und senken und durch die Klemme *g* feststellen. Um das Eindringen von Luftblasen, Unreinigkeiten u. s. w. in das Barometerrohr zu hindern, ist kurz hinter der Befestigungsstelle des Schlauches die gleichfalls durch einen mit Schraube befestigten Glasstöpsel *f* verschließbare Erweiterung angebracht. *b* ist ein leeres Barometerrohr zur gleichzeitigen Ablesung des Barometerstandes, *c* ein offener Schenkel zur Bestimmung von Dampftensionen, die eine Atmosphäre überschreiten.

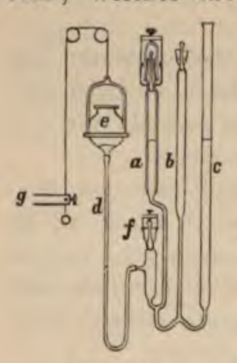


Fig. 400.

Zur Erwärmung diente ein Warmwasserstrom, erzeugt durch die in Fig. 94 (I. pag. 150) dargestellte Pumpe mit heizbarem Windkessel, welche durch einen kleinen Gasmotor in Thätigkeit gehalten wurde. Dieser Apparat erwies sich namentlich dadurch recht brauchbar, da er gleichzeitig auch noch in anderer Weise verwendet werden konnte. Es kann nämlich einerseits der Kessel auch ganz für sich allein als Dampfkessel gebraucht werden; zu diesem Zwecke ist oben ein seitliches Rohr mit n, Sicherheitsventil und Manometer angebracht, das übrigens auch

schon für den Gebrauch der Warmwasserpumpe aus dem Grunde vorhanden sein muss, weil beim Erhitzen die in dem Kessel eingeschlossene Luft sich beträchtlich ausdehnen und deshalb einen zu starken Druck ausüben würde. Andererseits kann auch die Pumpe in Verbindung mit dem Windkessel zur Erzeugung von comprimirter Luft dienen, welche bei der Anfertigung des Dampfspannungsapparates zum Zusammenschmelzen der Glasröhren nöthig ist, falls man kein Wassergebläse oder einen Gehülfen zum Treten des Gebläses zur Verfügung hat.

Fig. 401 stellt eine Modifikation des Apparates dar. Das bewegliche Quecksilbergefäß ist ersetzt durch ein festes Gefäß *l*, in welches das in der unteren Woulff'schen Flasche sich sammelnde Quecksilber durch comprimirte Luft, welche durch *k* eintritt, hinaufgepresst wird. Der Hahn *i* gestattet den Druck, wenn nöthig durch Verbindung mit der Atmosphäre zu beseitigen. Der Hahn *g* regulirt den Zufluss des Quecksilbers zum Barometerrohr, *h* den Abfluss desselben. Das Barometerrohr *a*, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, ist von einem weiteren Rohr umgeben, durch welches Dampf, warmes Wasser, heißes Oel u. s. w. geleitet werden können, um die gewünschte Temperatur herstellen zu können.

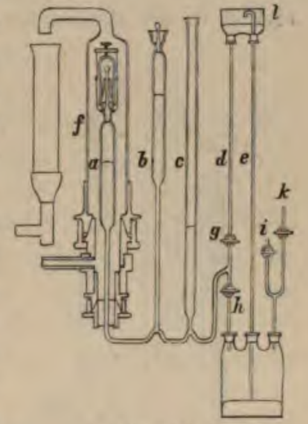


Fig. 401.

Beide Apparate hatten den Nachtheil, dass die Zerlegung und Reinigung mit Schwierigkeiten verbunden war. Ich änderte deshalb die Methode entsprechend der von **Magnus**, **Wüllner** u. A. benutzten ab, indem ich (Fig. 402) Manometer *B* und Barometer *C* von dem eigentlichen Apparat trennte und damit nur durch das Rohr *l* in Verbindung brachte. Mit Hülfe der Recipienten *E* und *F* mit comprimirter und verdünnter Luft und der bereits auf I. Seite 287 beschriebenen Hahncombination wurde der Druck im Rohre *l* so regulirt, dass das Quecksilber in beiden Schenkeln des Versuchsrohres *A* gleich hoch stand. Dann gab der Stand des Barometers oder (bei höheren Tensionen) des Manometers direkt die Dampfspannung. Bei dieser Anordnung war offenbar das Quecksilber in dem Versuchsrohr ganz überflüssig, weshalb

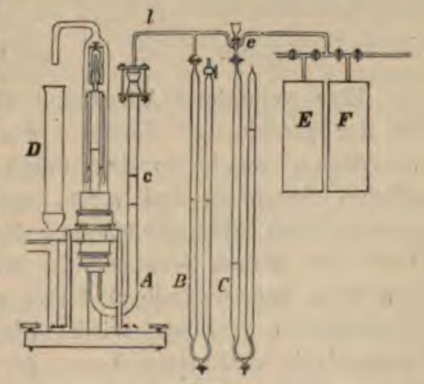


Fig. 402.

ich denn dasselbe schließlich ganz beseitigte und um nicht zu viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit anwenden zu müssen, dem Versuchsrohre die Form Fig. 403 gab, d. h. den unteren Theil desselben capillar gestaltete. Das umhüllende Rohr des linken Schenkels zum Durchgang der warmen Flüssigkeit wurde aus zwei mit einander verschliffenen und durch eine Feder zusammengehaltenen Stücken gebildet, welche gleichzeitig die Verschlusskappe und den Glasstöpsel am Ende des Versuchsrohres fest andrückten. Die obere Hälfte des Rohres enthielt außerdem das Gefäß eines Thermometers. Der rechte Schenkel wurde mit einem Kühler umgeben, um ein Uebertreten von Dämpfen der Flüssigkeit in die Manometer zu hindern.

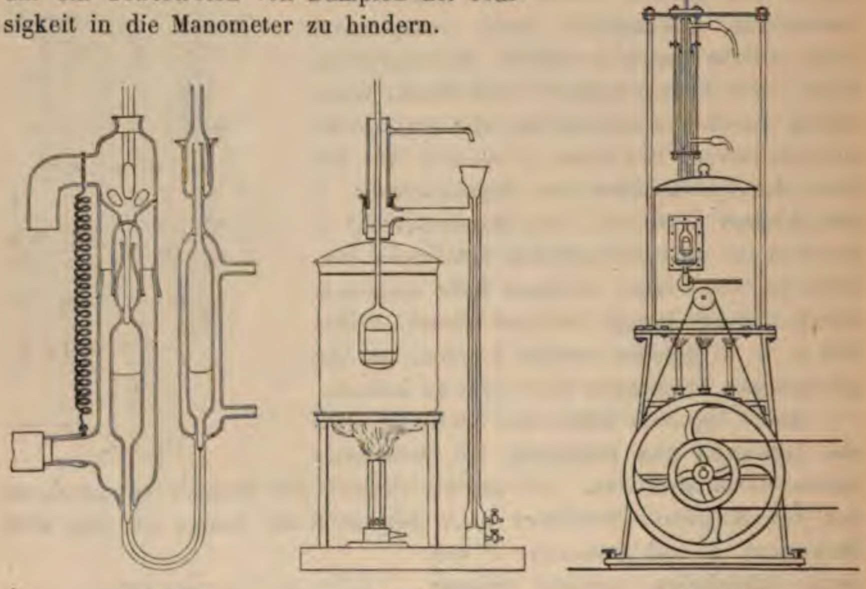


Fig. 403. Fig. 404. Fig. 405.

Eine veränderte Anordnung dieses Apparates zeigt Fig. 404. Hier ist der geschlossene Schenkel des Versuchsrohres einfach eine kleine Glasglocke, welche in dem unten kolbenartig erweiterten Theile des offenen Schenkels frei steht, und beide befinden sich in einem gewöhnlichen Flüssigkeitsbade. Nur der aus diesem herausragende Theil des offenen Schenkels ist mit einem Kühlrohr umgeben, welches von dem doppelwandigen Rohre gleichzeitig getragen und mit einem Wasserstrom versehen wird. Die Fig. 405 zeigt denselben Apparat nochmals in veränderter Form. Zur Constanthaltung höherer Temperaturen wurde das Versuchsrohr, wie Fig. 406 andeutet, von einem weiteren oben mit Ausfluss versehenen Glasrohr umgeben, in welches von unten flüssiges Paraffin in continuirlichem Strome eingeleitet wurde. Die dazu

nöthige kleine Centrifugalpumpe befand sich in dem das flüssige Paraffin enthaltenden Behälter selbst (Fig. 405) und nur die Axe derselben durchdrang die Wand des Behälters, um Uebertragung der Bewegung von einem kleinen Gasmotor zu ermöglichen. Das Versuchsrohr war nicht, wie die Figur der Einfachheit halber zeigt, direkt an den Kühler angesetzt, sondern vermittelst eines durch Federn und Schrauben zusammengehaltenen Schliffes, so dass man es leicht ablösen und mit Substanz beschicken konnte. Der zu untersuchende Körper wird also bei dieser Anordnung, mag er fest oder flüssig sein, ohne weitere Vorsicht in den Hals des Kolbens (wie ich das Versuchsrohr kurz bezeichnen will) eingefüllt, so dass also zunächst die kleine Glocke im Innern des Kolbens noch mit Luft erfüllt ist. Wird nun bis zu dem gewünschten Temperaturgrade erhitzt (bei ursprünglich festen Körpern natürlich über den Schmelzpunkt) und wird dann fernerhin evacuirt, so beginnt, sobald der Druck des gesättigten Dampfes erreicht ist, die Flüssigkeit zu sieden, d. h. es entweicht aus der Oeffnung der Glocke in gleichmäßiger Folge eine Blase nach der andern und die aufsteigenden Dämpfe verdichten sich in dem Kühler und fließen wieder in den Kolben zurück.

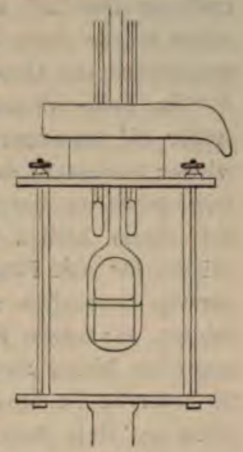


Fig. 406.

Sehr rasch nehmen nun diese Blasen sämmtliche Luft mit sich fort und bei Wiedervergrößerung des Druckes verschwindet mit einemmale die gesammte Dampfmasse ohne Hinterlassung der kleinsten Blase. Es gelang also solcherart auf höchst einfache Weise, die Flüssigkeit weit vollständiger von Gasen zu befreien, als bei den früher beschriebenen Methoden, bei welchen es nöthig war, die angesammelte Luft durch Oeffnung des Verschlusses des Versuchsrohres von Zeit zu Zeit austreten zu lassen, eine bei der Complicirtheit dieses Verschlusses ungemein zeitraubende Arbeit.

Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten wurde, wird der Druck im Apparate soweit verstärkt, dass die Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Glocke gleich hoch steht und alsdann der Stand des Manometers abgelesen.

Die Anordnung des einen Schenkels im andern ist natürlich nicht prinzipiell nöthig, man könnte ebensogut die früher benutzte Form des U-Rohres beibehalten, es schien mir aber die Beweglichkeit der Glocke von gewissem Vortheil zu sein, indem, falls Ueberhitzung eingetreten ist, dieselbe durch Erschütterung des Apparates in Folge der Reibung

der Glocke an der inneren Kolbenwandung leichter beseitigt werden kann. In der That wurden in Folge der außerordentlich sorgfältigen Austreibung der Luft sehr hohe Ueberhitzungszustände erhalten und nicht selten wurde dann bei eintretendem Sieden das ganze Versuchsrohr oder wenigstens die Glocke im Innern zertrümmert.

In Folge dieser schwer zu beseitigenden Siedeverzüge habe ich später die Anordnung des geschlossenen Schenkels innerhalb des offenen wieder verlassen, da bei Anordnung der Schenkel neben einander solche sehr leicht zu beseitigen sind, indem man den geschlossenen Schenkel mit einem heißen Glasstab oder einer kleinen Flamme berührt. Es existirt für jede Flüssigkeit eine Temperatur, über welche hinaus Siedeverzüge unmöglich sind. Würde die ganze Masse auf diese Temperatur erhitzt, so würde Explosion eintreten, erhitzt man aber, wie erwähnt, nur eine kleine Stelle, so tritt nur dort eine kleine Blase auf und der Siedeverzug ist beseitigt. Zuweilen habe ich, um hierbei den Apparat nicht aus dem Bade herausheben zu müssen, eine über die Oberfläche des Bades hervorragende capillare Verlängerung angebracht, welche gewöhnlich mit Flüssigkeit gefüllt blieb, also unschädlich war, und bei eingetretenem Siedeverzug nur mit einem heißen Glasstabe berührt zu werden brauchte, um alsbald das Sieden einzuleiten. Dieselbe ist auch beim Reinigen des Apparates von Vortheil, da man nach Abbrechen der Spitze denselben leicht ausspülen kann.

Bei den Versuchen zeigt sich recht auffallend der Einfluss der absorbirten Luft. Es ist geradezu unmöglich, dieselbe völlig zu beseitigen. Man bemerkt deutlich, dass mit fortgesetztem Kochenlassen der Flüssigkeit in dem U-Rohr die Fähigkeit, Siedeverzüge zu zeigen, zunimmt, doch erreicht man schließlich eine Grenze, indem offenbar bei der Verdichtung des in dem Rückflusskühler sich verdichtenden Dampfes ebensoviel Luft wieder absorbirt und der Flüssigkeit zugeführt wird, als in Folge der Diffusion der Luft in die Dampfblasen beim Kochen entweicht. Es scheint auch, dass die Absorptionsfähigkeit von Flüssigkeiten für Gase wesentlich davon abhängig ist, wie viel Gas sich bereits in der Flüssigkeit gelöst befindet. In meiner früheren Arbeit sprach ich dies in folgender Weise aus (S. 84): »Es müssen somit die Gase anfänglich bis zu einer gewissen Grenze mit äußerster Rapidität von Flüssigkeiten absorbirt werden und erst von einem bestimmten Concentrationsgrade an in geringerem Maße.« Dies zeigt sich darin, dass die Dampfspannung, nicht wie die Theorie verlangt constant, sondern vom (relativen) Volumen abhängig ist, nämlich so, dass sie beim Verkleinern des Dampfraumes steigt, selbst dann, wenn sich schließlich aller Dampf ohne eine Luftblase übrig zu lassen verdichtet. Es ist also anzunehmen, dass, so lange die Dampfblase groß, also die Luft vorzugsweise in ihr, nur wenig

in der Flüssigkeit enthalten ist, eine Volumverminderung nur geringen Einfluss hat, indem dann die Luft ebenso leicht wie der Dampf von der Flüssigkeit aufgenommen wird, d. h. ohne dass der Partialdruck derselben merklich zunimmt. Ist dagegen die Dampfblase bereits sehr klein, also die Luft größtentheils in der Flüssigkeit vorhanden, so wird eine weitere Volumverminderung auf erheblichen Widerstand stoßen, da nunmehr die Luft schwieriger von der Flüssigkeit aufgenommen wird als anfänglich. Die Luft wird also nunmehr nahezu dem Mariotte'schen Gesetze entsprechend eine Vergrößerung der Dampfspannung bewirken, während wir sie bei großem Dampfvolumen als nicht vorhanden betrachten können. Bei großer Verdünnung der über einer Flüssigkeit befindlichen Luft brächte also eine relativ große Volumverminderung keine merkliche Zunahme des Druckes hervor. Bei der Berechnung hätte man auf diese Absorption der der Flüssigkeit beigemischten Gase Rücksicht zu nehmen. Für die Ausführung der Versuche ergiebt sich die Regel, dass man beobachten soll, wenn das Dampfvolum relativ zur Ausdehnung der angrenzenden Flüssigkeitsschicht möglichst groß geworden ist*).

Durch gewisse Beobachtungen bei Sublimationen, welche auf eine Differenz der Dampfspannungen von fester und flüssiger Substanz bei gleicher Temperatur hinwiesen und die weiter unten besprochen werden, wurde ich veranlasst den Versuch zu machen, ob auch bei mikroskopisch kleinen Mengen von Substanz, also in Capillarröhren, Bestimmung der Dampftension möglich wäre. Wenn dies gelänge, so würden dadurch gleichzeitig noch verschiedene andere Vortheile erzielt, es wäre z. B. möglich, schon bei den kleinen Stoffmengen, wie sie bei Neudarstellung chemischer Verbindungen im Laboratorium zur Verfügung stehen, Tensionsbestimmungen auszuführen und dieselben bis zu ganz enorm hohen Drucken und Temperaturen fortzuführen, wie es bei Anwendung gewöhnlicher Apparate überhaupt nicht möglich ist. Ueber die Einrichtung der Apparate vergleiche man das Kapitel über den kritischen Druck.

Die durch die Capillarwirkung bedingte Correktion kann mit dem gleichen Apparate nach dem in Bd. I pag. 287 auseinandergesetzten Verfahren ermittelt werden.

Bei Bestimmung der Dampfspannung in Capillarröhren ist fernerhin, wenigstens theoretisch, noch zu berücksichtigen, dass der Sättigungsdruck etwas, wenn auch nur unbedeutend, von der Form der Flüssigkeitsoberfläche abhängt, nämlich an concaven Flächen etwas kleiner, an convexen etwas größer ist als an ebenen.

Die Beziehung zwischen Capillarität und Dampftension wurde zuerst

---

*) Vergl. auch Wüllner und Grotrian, Wiedem. Ann. **11**, 545, 1880.

von W. Thomson*) nachgewiesen. Denkt man sich in Wasser, über welchem eine Atmosphäre von Wasserdampf lagert, eine Capillarröhre eingestellt, in welcher das Wasser bis zur entsprechenden Höhe aufsteigt, so ist der Druck der Dampfatmosphäre auf die concave Fläche im Capillarrohr kleiner, als der auf die tiefer liegende ebene Wasserfläche außen, und zwar um den Druck einer Dampfsäule von der Höhe der Flüssigkeitssäule im Capillarrohr. Ist nun der äußere Druck gerade der Sättigungsdruck, so ist der Dampf über der concaven Oberfläche hiernach minder gespannt und man kann fragen, ob er nichtsdestoweniger in Bezug auf diese Flüssigkeitsoberfläche gesättigt oder, wie man vermuthen könnte, ungesättigt ist.

Wäre letzteres der Fall, so würde im Capillarrohr die Flüssigkeit fortdauernd verdampfen und die verschwundene Flüssigkeit durch nachsteigende Mengen alsbald wieder ersetzt werden. Es würde somit eine continuirliche Strömung, eine Art perpetuum mobile entstehen, da der neugebildete Dampf sich außen wieder verdichten und die Flüssigkeit ergänzen würde. Dies ist nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie unmöglich, da die Strömung auf Kosten von Wärme, welche der Umgebung entzogen wird, zu Stande käme.

Durch eine andere Betrachtung gelangte Warburg (1886) später zu dem gleichen Resultate.

Man denke eine gewisse Wassermenge in Dampf übergeführt und den Dampf in Form zahlreicher kleiner Wassertröpfchen wieder verdichtet. Man hat nun potentielle Energie gewonnen, denn die kleinen Wassertröpfchen können, indem sie wieder zu einer Wassermenge zusammenfließen, durch ihre Oberflächenspannung Arbeit leisten und dieser Gewinn an Oberflächenenergie muss also nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie äquivalent sein einem Ueberschuss der Verdampfungswärme der vereinigten Wassermasse über die der isolirten Tröpfchen, denn dieser Ueberschuss wurde bei der Condensation des Dampfes zu Tröpfchen scheinbar verloren. Zunächst würde also bewiesen sein, dass die Verdampfungswärme der isolirten Tröpfchen kleiner ist, als die der vereinigten Masse und hieraus lässt sich weiter auf größere Dampftension schließen. Die Rechnung führt dabei zu demselben Ausdruck, zu welchem auch W. Thomson gelangt ist. R. v. Helmholtz (1886) hat bald nachdem Warburg seine Resultate publicirt hatte (1885) ähnliche Deduktionen veröffentlicht. Bezüglich des Näheren sei auf die Originale verwiesen.

Aehnliche Betrachtungen hat auch P. Duhem**) angestellt.

---

*) Phil. Mag. **42**, (4), 448, 1871, aus Proc. Roy. Soc. Edinb. 1869—70.

) Compt. rend. **102, 1548, 1886.

Koláček (1886) zeigte später, dass die Resultate von W. Thomson und Warburg sich vollkommen allgemein auf Grund rein mechanischer Sätze ohne Zuhülfenahme von Capillaren oder Flüssigkeitskugeln ableiten lassen.

Bei mikroskopischer Beobachtung der Destillation bemerkt man häufig, dass die Nähe großer condensirter Tropfen von kleinen Tröpfchen frei bleibt. Zum Theil dürfte diese Erscheinung vielleicht auf das durch die Differenz der Dampftensionen bedingte Bestreben der großen Tropfen, die kleinen aufzuzehren, zurückzuführen sein, indess sind andere Faktoren dabei in höherem Maße in Betracht zu ziehen, namentlich die wechselnde Temperatur und die Gegenwart von Luft im Dampfe.

b) Siedeverzüge.

Ebenso wie Gaslösungen in übersättigten Zustand versetzt werden können, ist dies auch bei der Lösung der dampfförmigen in der flüssigen Modifikation eines Körpers der Fall, wenn unsere Anschauungen richtig sind; es ist eine Uebersättigung an Dampf möglich und dieser Zustand entspricht dem, was man gewöhnlich einen Siedeverzug nennt.

Bereits vor vielen Jahren hatte man erkannt, dass, je reiner Gefäßwandung und Flüssigkeit sind, um so mehr die Temperatur über den Siedepunkt gesteigert werden kann, um so stärker der Siedeverzug ist.

Die ältesten Versuche über Siedeverzüge dürften diejenigen von Watt und Southern sein. Achard*) machte zuerst auf den Einfluss der Gefäßwände aufmerksam. Hierauf folgten die Arbeiten von Gay-Lussac (1812), Rudberg (1837), Marcet (1842) und Magnus (1844). Beobachtungen über sehr starke Siedeverzüge wurden mitgetheilt von Bostok, Donny (1846), Dufour (1861, 1864 und 1865), Grove (1863), Gernez (1866 und 1867) und Tomlinson (1867).

Schon Deluc (1772) hatte beobachtet, dass Thermometer mit Wasser oder Alkohol gefüllt, wenn diese Flüssigkeiten luftfrei waren, weit über den Siedepunkt derselben erhitzt werden konnten. Er glaubte dies dadurch erklären zu können, dass die Dampfbildung in der Kugel durch den Druck der überstehenden Flüssigkeitssäule gehindert wurde und merkwürdigerweise hat diese Erklärung noch im Jahre 1848 einen Vertheidiger gefunden (Louyet). Auch Faraday hat sich mit der Erscheinung beschäftigt und einen Versuch angegeben, der sie sehr auffallend zur Anschauung bringt. Nach Krebs (1874) wird dieser Versuch am besten in folgender Weise ausgeführt. Man lässt möglichst gut ausgekochtes Wasser in einem Becherglase gefrieren, schlägt aus der

*) Schweigger's Journ. f. Chemie u. Phys. **27**, 27.

Eismasse ein kleines Stückchen heraus, bringt dies in ein wohlgereinigtes Probirröhrchen, übergießt es mit Terpentinöl und erhitzt in einem Oelbade. Die Temperatur kann bis 120° getrieben werden, ohne dass Sieden eintritt, dann aber erfolgt eine Explosion.

Dufour (1861) konnte Wassertropfen in Leinöl von 105° bis 110° langsam untersinken lassen, ohne dass sie zum Sieden kamen, erst beim Auftreffen auf den Boden des Gefäßes erfolgte unter Zurückstoßung des Tropfens heftige Dampfbildung. In einer Mischung von Nelkenöl mit Leinöl von gleichem spezifischen Gewicht wie Wasser konnten die Tropfen selbst bei 170° längere Zeit schwebend erhalten werden. Ebenso erlitten Chloroformtropfen in einer Chlorzinklösung Siedeverzüge um 30° bis 40°. Berührung mit irgend einem lufthaltigen, insbesondere porösen Körper veranlasst aber sofort heftiges Aufkochen. Merkwürdig ist, dass wie Chadbourne beobachtete, überhitztes Wasser selbst durch Einwerfen von trockenem Eis (d. h. die mit dem Eise eingebrachten Luftblasen) zu heftigem Aufkochen veranlasst wird. Die Abkühlung durch das Eis erfolgt also nicht hinreichend rasch, um die Temperatur vor eintretender Dampfbildung in den höheren Schichten, in welche die Bläschen aufsteigen, unter die Siedetemperatur herunter zu drücken.

Wird eine überhitzte Flüssigkeit längere Zeit hindurch auf einer den Siedepunkt beträchtlich übersteigenden Temperatur gehalten, so erfolgt schließlich das explosive Aufkochen ganz von selbst, ohne dass es nöthig wäre, Luft einzubringen. Der Vorgang hat eine gewisse Aehnlichkeit mit dem plötzlichen Auslösen des Schlagwerks einer Uhr und scheint auf Vorgänge in der anscheinend durchaus ruhenden und unveränderlichen Flüssigkeit hinzuweisen, die sich unserer Wahrnehmung völlig entziehen.

Bei mikroskopischen Versuchen ist die Erscheinung oft recht lästig. Man muss z. B. zur Erzielung guter Krystalle eine Lösung der betreffenden Substanz möglichst hoch erhitzen. Der Tropfen wird auf einen reinen Objektträger gebracht, mit einem gleichfalls gut gereinigten flachen Uhrglas, die concave Seite nach oben bedeckt, und über einem kleinen Flämmchen auf einem Drahtnetz bis zum Sieden erhitzt. Nachdem der Tropfen einige Zeit gekocht, erfolgt das Sieden immer schwieriger und schließlich unter heftigem Stoßen. Legen wir nun das Präparat zur Abkühlung beiseite, so fliegt oft noch nach mehreren Sekunden ganz plötzlich unter lebhaftem Knall das als Deckglas dienende Uhrglas weit in die Höhe und die Flüssigkeit hat sich verflüchtigt.

In manchen Fällen kann durch Reiben, ähnlich wie bei übersättigten Lösungen, Blasenbildung eingeleitet werden. Schröder bemerkt hierüber: »Es giebt meinen bisherigen Erfahrungen zufolge keine übersättigte und keine überhitzte Flüssigkeit, in welcher nicht bei hinreichend

gesteigerter Temperatur durch Reiben der erhitzten Bodenfläche mit einem harten Körper Gas- oder Dampfentwicklung hervorzubringen wäre. Gelindes Reiben der erhitzten Bodenfläche des Glasgefäßes mit einem Glasstabe ist in manchen Fällen, z. B. in verdünnter Kochsalzlösung bei 102°, in kalt gesättigter bei 104° die Quelle einer so energischen Luft- und Dampfblasenentwicklung, dass diese eine weithin sichtbare auffallende Erscheinung bildet. Adhäriren in einer übersättigten Gaslösung die Gasblasen an der Gefäßwand, so tritt jede Reibungslinie sofort oder in kurzer Zeit als Blasenlinie sichtbar hervor. In concentrirtem Glycerin wird bei 125° jede Reibungslinie der erhitzten Bodenfläche durch einen Glasstab als eine Dampfblasenlinie von beträchtlicher Größe sichtbar; ebenso bilden die Aetherdampfblasen einer Collodionlösung, welche im Wasserbad erwärmt wird, bei 38° bis 40° an jeder noch so schwach geriebenen Stelle der erwärmten Gefäßwand eine Dampfblasenlinie.«

Dass das Reiben indess nicht direkt einwirkt, sondern nur durch Vergrößerung vorhandener Luftblasen, zeigen Beobachtungen von Gernez (1875, 1876 und 1878), dass nämlich selbst die Explosion einer Glasthräne in einer überhitzten Flüssigkeit kein Sieden hervorruft, wenn die Glasthräne vollkommen in die Flüssigkeit eingetaucht und völlig luftfrei war.

Meist gerathen Flüssigkeiten, die anfänglich in Folge genügenden Luftgehalts ruhig und regelmäßig siedeten, bei fortgesetztem Kochen, in dem Maße, wie die Luft allmählich ausgetrieben wird, in Uebersättigungszustand. Andere entwickeln im Gegentheil immer neue Blasen und Uebersättigung ist ganz unmöglich. Vermuthlich tritt in den letzteren Fällen zugleich eine Zersetzung des Körpers ein, welche mit Abspaltung eines Gases verbunden ist. Schröder (1869) betrachtet als Ursache die Capillarität.

»Benetzt eine Flüssigkeit das Glas viel leichter, als es das Wasser thut, so werden an der Bodenfläche niemals Bläschen sichtbar; dies ist z. B. in Weingeist der Fall. In Glycerin dagegen und ebenso auch in Collodionlösung bleiben die Blasen bis zur Kochhitze in beträchtlicher Größe an der erwärmten Bodenfläche des Glasgefäßes adhäriren und selbst der in der überhitzten Flüssigkeit sich entwickelnde Dampf bleibt in Blasen von auffallender Größe an der Bodenfläche haften.«

Dufour (1863) setzte eine mit Wasser gefüllte Retorte, in welche Platindrähte als Elektroden eingesetzt waren, unter Zwischenschaltung einer Vorlage (besser als ein Rückflusskühler) mit einer Luftpumpe in Verbindung und beseitigte so durch Kochen im Vacuum möglichst sorgfältig die Luft aus dem Wasser. Wurde dasselbe nun nach dem Erkalten von neuem erhitzt, so konnte ein Siedeverzug um 6 bis 8 Grade erzeugt werden. Wurde nun aber ein elektrischer Stromkreis, in welchen die

Elektroden eingeschaltet waren, geschlossen, so dass sich Gasbläschen an den Platindrähten bildeten, so erfolgte momentan stürmisches Aufkochen.

Sehr interessant sind die neuesten Versuche von R. v. Helmholtz (1887), den Eintritt der Elektrolyse nach der Fähigkeit Siedeverzüge aufzuheben (cf. oben pag. 119) zu beurtheilen. Bei 10 mm Wasserdruck ergab sich die nöthige elektromotorische Kraft = 1,63 und 1,64 Volts, bei 742 mm Quecksilberdruck = 1,77 Volts.

7. Condensation.

a) Dunstkörperchen.

Wird ein Dampf unter den Siedepunkt abgekühlt oder der Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf irgend eine Weise über das der betreffenden Temperatur entsprechende Maximum erhöht, z. B. durch rasche Verdünnung, welche in Folge des negativen Werthes der sogenannten spezifischen Wärme des gesättigten Wasserdampfes Uebersättigung hervorrufen muss, so tritt im Allgemeinen Condensation ein, d. h. der Ueberschuss an Feuchtigkeit gelangt, ähnlich wie der Salzüberschuss einer übersättigten Salzlösung, in Form eines mehr oder minder feinzertheilten Niederschlags, als Nebel, zur Ausscheidung.

Gleiches gilt, wenn die Uebersättigung z. B. durch chemische Vereinigung zweier Gase hervorgerufen wird, wie etwa bei den bereits oben (pag. 6) erwähnten Verbindungen von Salzsäure mit Dimethyl- und Triäthylamin.

Eine höchst merkwürdige Erscheinung zeigt sich bei einem Gemenge von ungefähr gleichen Raumtheilen Phosphorwasserstoff und Stickoxyd. Wird das Gemisch in eine durch Wasser abgesperrte Probirröhre gefüllt und sich selbst überlassen, so sieht man erst nach einigen Stunden plötzlich dichte Nebel entstehen, während gleichzeitig das Volum sich vermindert.

Nach van t'Hoff*) tritt die Erscheinung nur in dieser Weise ein, wenn die angewandten Gase völlig luftfrei waren, und sie ist dadurch bedingt, dass durch das als Absperrflüssigkeit dienende Wasser allmählich Luft in das Gasgemisch hinein diffundirt und erst bei bestimmtem Luftgehalte die Reaktion möglich wird.

Die Form, in welcher sich ein flüssiger Körper aus einem Gase ausscheidet, ist, ebenso wie bei der Ausscheidung aus einem flüssigen, die Tropfenform.

Frankenheim (1836) bemerkt hierüber:

*) Dynamique chimique pag. 82, 1884.

»Der Wasserdunst besteht aus Kügelchen, welche entstehen, wenn eine feuchte Luft sich mit einer kälteren vermischt. Man nimmt zwar gewöhnlich an, dass der Dunst aus Bläschen bestehe, aber ohne genügenden Grund. Wenn man mit einer einfachen Handlupe einige Bläschen in dem Dunste sehen kann, so sind diese nicht mit der Hauptmasse des Dunstes zu verwechseln. Dieser besteht aus Theilchen, die man mit der Lupe kaum erkennen kann, und sich dem größten Theile nach wahrscheinlich auch den Mikroskopen entziehen würden. Die Bläschen aber sind weit größer, haben eine von der Dunstmasse ganz verschiedene Bewegung, und senken sich bald wieder herab, so dass man sie auf dem Wasser schwimmen sehen kann. Sie rühren von den Luftbläschen her, welche durch das Wasser aufsteigen, etwas Wasser mit sich fortreißen und dabei Bläschen bilden müssen. Die Hypothese der Bläschen ist sehr alt, sie ist schon im siebzehnten Jahrhunderte von De la Hire und anderen vertheidigt worden, und verdankt ihren Ursprung wahrscheinlich dem Wunsche, das Aufsteigen des Dunstes und das Schweben der Wolken zu erklären. Hierbei hat man sich, wie gar nicht selten in der Physik, um eine kleine Schwierigkeit zu vermeiden, in eine größere gestürzt, und die Frage, wie denn Bläschen entstehen können, ganz ignorirt. Mit demselben Rechte, wie im Wasser, müsste man auch in den übrigen Dünsten, z. B. den von Jod, Schwefel etc., Bläschen annehmen.«

Obschon nun heute als sicher gelten kann, dass Nebelbläschen nicht existiren, vielmehr nur Tröpfchen, erscheint es doch von Interesse, einen Rückblick auf die darüber geführte Polemik zu werfen, zumal da sich die hervorragendsten Gelehrten daran betheiligt und meist sich zu Gunsten der Bläschenhypothese ausgesprochen haben, welche deshalb auch heute noch in sehr vielen Büchern als die richtige angenommen wird.

Die ersten Anfänge der Bläschentheorie verlieren sich bis in längst vergangene Zeiten. Vermuthlich hat die Erfahrung, dass Seifenblasen in Folge ihres Inhalts an warmer (weil aus den Lungen kommender) Luft das Bestreben haben, in die Höhe zu steigen, den Anstoss dazu gegeben.

Ich gebe die folgenden Citate im Wesentlichen nach Kober*).

Erasmus Francisci**) sagt: »Die Dünste steigen, bis sie der Luft an Gewicht gleich werden. Die rechte Hauptursache aber, bedünkt mich, hänge von der natürlichen Wärme und Porosität oder Lockerheit ihrer Materia, nämlich der Dünste, ab: Maßen auch Albertus Linnemanus, weiland Professor Matheseos zu Königsberg in Preußen, sagt, weil ihre Substanz löchericht ist und viele Höhlen hat.«

---

*) Pogg. Ann. **144**, 395, 1872.

**) Der Luftkreis. Nürnberg 1680.

Halley*) suchte sich den Inhalt der Nebelbläschen an warmer Luft zu erklären durch das Freiwerden der mit dem Wasserdampf gemengten Luft, welche bei der Condensation in Bläschen frei wird, ebenso wie Gase aus übersättigten Lösungen und durch die Condensationswärme so ausgedehnt werden, »ut tota bulla sit specifice levior aëre externo«. — Leibnitz**), bei dem überhaupt die Blasen eine große Rolle spielen, äußert sich folgendermaßen:

»Principio ex fluidi aestuatione et fusione per lucem seu calorem ortae sunt bullae innumerabiles ... Nam quoties subtilia perrumpere per densa conantur, formantur densa in caras quasdam bullas ... Idem ex officinis vitrariis constat ... Hac jam bullae sunt semina rerum .... Tota aqua innumerabilium bullarum congeries, aër nil nisi aqua subtilis est.«

Wolff***) meint: »Ich könnte erweisen, dass die wenige Luft in den Bläselein der Dünste so sehr ausgebreitet sei« (nämlich durch die Wärme, die das Verdunsten bewirkt) »als erfordert wird, sie von leichterer Art zu machen, dass die ganzen Dünste leichter sind als die Luft, darinnen sie aufsteigen. Allein da man siehet, dass sie in der That so leichte sind« u. s. w.

Ganz richtig vergleicht dagegen Descartes das Aufsteigen des Nebels mit dem Aufwirbeln des Staubes beim Marsche auf einer staubigen Straße und auch Leibnitz giebt dies wenigstens als möglich zu.

»Fieri potest, ut vapores ... in aëre suspensi maneant, eo modo quo pulvisculi in aëre sustinentur, quia aër, ut omne fluidum, ut vi aliqua quantulacunque opus sit ad perrumpendum ... idem ergo bullulis guttisque admodum exiguis contingit. Sed si plures guttulae concurrunt .... et quia superficies crescunt tantum ut quadrata, pondera autem ut cubi diametrorum« ... u. s. w.

Klarer noch bespricht die Sache Hamberger†). Er sagt nämlich über die Seifenblasen: »Experientia et ratio monstrant, tales vesiculas aëre adhuc esse specifice graviores, semper enim in aëre tranquille descendunt.« Und weiter, wo von den Dunstbläschen die Rede ist: »Concedo quidem, corpus, cujus cavum igne foret repletum, crusta vero ex aqueis constaret particulis ..., fore aëre levius, aut nego, tale corpus physice generari posse.«

Auch Desanguliers††) schreibt der Wärme und daher größeren Elasticität der aus der Lunge in die Seifenblasen getriebenen Luft das Aufsteigen zu und bestreitet die Existenz von Dunstbläschen. Am er-

*) Physica pag. 135 u. 148. **) Physica generalis 11—13.
***) Nützliche Versuche II. § 84.
†) Elementa physica. Jenae 1750. Ed. IV, § 477, Sch. I u. II.
††) Cours de physique expér., traduit de l'Anglais. Paris 1751. T. II. X.

schöpfendsten beleuchtet jedoch Georg Wolffgang Kraft*) diese Gründe, die sich gegen Halley und Leibnitz geltend machen lassen. ...

Berger (1863) bemerkt: »Hat man dagegen mit Kratzenstein**) die Luft in einem Gefäße***) verdichtet und lässt sie alsdann ausströmen oder verdünnt man nicht verdichtete Luft, so entstehen viele Dunstkörperchen, die aber alle niederfallen, so dass sie nach Sekunden verschwunden sind. Ist die Temperatur des Kaffees, wie vorausgesetzt, nicht höher oder gar niedriger als die über ihm, so verweilen dieselben nicht einen Augenblick auf seiner Oberfläche, sondern verschwinden, sobald sie auf ihr angekommen sind. Sehr leicht kann man diese Erscheinung in dem Heronsball beobachten. Wenn man ihn, nachdem man die Luft in demselben verdichtet hat, gegen die Sonne hält, so sieht man die Körperchen niederfallen, so lange die Flüssigkeit aus demselben strömt. ... Zur Bildung eines längere Zeit fortbestehenden — nicht fallenden — Nebels ist nothwendig, dass eine hinreichend gesättigte Luftmasse eine niedrigere Temperatur habe, als der Boden unter ihr. Alle Beobachtungen bestätigen dies auch wirklich. Eine viel geringere als die oben angegebene Differenz von 4° C. mag übrigens hinreichen, um jene Nebel im Freien zu bilden, die man erst beim Durchschauen großer Massen bemerkt.

»Die Dunstkörperchen bewegen sich gewöhnlich ohne irgend eine merkliche Ordnung lebhaft durcheinander. Kühlt man aber den Boden des umgekehrten Kochfläschchens nur auf einer Seite ab, so sieht man bald Regelmäßigkeit eintreten, sie strömen nun auf der abgekühlten Seite nieder, indem sie dichter und dicker zu werden pflegen; auf der andern Seite steigen sie empor, immer kleiner und lichter werdend. Man sieht ferner, wie sie auf diesem Wege nach oben theilweise in den kälteren Strom hinüber wirbeln und daselbst verschwinden. .... Die Dunstkörperchen werden also im kalten Strom gebildet und durch denselben abwärts geführt, durch den warmen emporgerissen und aufgelöst.

»Von einem Schweben, als einem ruhigen Verharren in der Luft kann also nicht die Rede sein. Wir haben entweder ein Herabsinken und Niederschlagen in ruhiger, oder ein Wiederaufsteigen und Auflösen in durch Temperaturdifferenz bewegter Luft, nirgends aber Ruhe oder Fortbestehen. Es ist sonach auch weder möglich noch nothwendig, dass die Körperchen, um in der Luft aufzusteigen, spezifisch leichter seien als diese, dass also die Ausdehnung einer eingeschlossenen Materie oder einer umschließenden Atmosphäre merklich dazu beitrage. .... Die seltsamen Figuren, die man auf der Oberfläche einer gefärbten heißen

*) De vaporum et halituum generatione et elevatione. Tubingae 1745.

**) Aufsteigen der Dünste, § 22—27.

***) Welches schwarzen Kaffee enthält.

Flüssigkeit sieht, entstehen durch den ab- und aufsteigenden Strom. Bei aufmerksamer Beobachtung sieht man die Dunstkörperchen — namentlich bei nicht zu hoher Temperatur derselben — sich mit ersterem auf ihr niederlassen, auf ihr hinrollen und sich entweder rasch, häufig in Wirbeln, erheben, oder in dicken Bänken, die jedoch beständig in Bewegung bleiben, anlagern. Letztere werden dann zeitweilig der Breite nach langsam weggenommen oder aber der Länge nach plötzlich wie weggeschaufelt; und hierdurch entstehen hauptsächlich die dunstfreien Stellen, die die ganze Oberfläche wie ein Netz durchziehen.«

Dass man nun trotz dieser einleuchtenden Begründung der verschiedenen Natur der Steigkraft von Nebeltheilchen und Seifenblasen so lange an der Bläschentheorie festhielt, hatte zunächst den weiteren Grund, dass Autoritäten, wie Saussure, Berzelius, Fresnel, Mitscherlich und andere sich mehr oder weniger klar dahin aussprachen, dass es ihnen gelungen sei, die Bläschen wirklich zu sehen.

Saussure*) hat die Nebel auf den Alpen mit dem Mikroskope vor einer dunklen Schildpattfläche beobachtet. Er sagt darüber: »Ist die Wolke dick, so darf ich nicht lange warten, ich sehe die runden und weißen Theilchen vorbeifahren, einige so schnell, wie der Blitz, andere langsamer, einige wollen über die Schildpattfläche weg, andere stoßen schief an dieselbe und springen davon ab, wie ein Ball an der Mauer.... Man sieht auch, wie sich kleine Wassertröpfchen auf diese Fläche setzen, die man an ihrem schweren Gange und ihrer Durchsichtigkeit leicht erkennen kann ... Auch sieht man sie mit bloßem Auge in der Luft schwimmen und so leicht dahinfliegen, dass man wohl einsieht, sie müssen inwendig leer sein.«

Wolff**) beobachtet durch das Mikroskop den Dampf des kochenden Wassers im Sonnenstrahle im dunklen Zimmer und auf einer Tasse mit schwarzem heißem Kaffee in der Sonne: »So wird man sehen, dass die Dünste rund sind und weiß aussehen. Es ist aber aus dem Jäschte des braunen Bieres bekannt, dass er dadurch weiß aussieht, weil er aus kleinen Bläschen besteht.«

Kratzenstein und Saussure wiederholten diese Versuche und glaubten sie vollständig bestätigen zu können.

Cornelius***) bemerkt über die Dunstkörperchen, die dem schwarzen Kaffee entströmen: »Man sieht mit freiem Auge größere und kleinere einzeln schwebende Bläschen, die zum Theil ein buntes Farbenspiel gewähren, während andere als weißliche Kügelchen erscheinen.«

*) Hygrometrie, § 206.

**) Nützliche Versuche u. s. w. von Christian Wolffen. Halle 1738 (1. Aufl. 1722). II. Th. § 84.

***) Meteorologie. Halle 1863.

Bereits Waller (1847) macht indess auf die Schwierigkeit aufmerksam, ein Tröpfchen von einem Bläschen mikroskopisch zu unterscheiden, namentlich wenn die Objekte nicht in Ruhe sind, sondern, wie die Dunstkörperchen, sich sehr lebhaft bewegen. Er versuchte deshalb die Condensation des Wasserdampfes auf einer Glasfläche näher zu studiren, was ihm aber nur gelang, wenn er dieselbe mit einer öligen oder harzigen Substanz überzog. Die Körperchen waren stets Kügelchen ohne gasförmigen Inhalt und ihre Größe schwankte zwischen 0,001 und 0,02 m.

Kämtz fand durch mikroskopische Beobachtung die Größe der Dunstkörperchen zwischen 0,014 und 0,035 mm. George Dines (1880) bestimmte sie zu 0,016—0,127 mm, doch kommen die größeren nur in sehr dichtem Nebel vor. Bei leichtem Nebel war der Durchmesser stets unter 0,033 mm. Die Messung geschah beim Niederfallen der Tröpfchen auf ein kleines Gefäß aus matt gewordenem Messing, welches mittelst durchgeleitetem Wasser genau auf dem Thaupunkt der Luft gehalten wurde, so dass sich die Tröpfchen weder vergrößern noch verkleinern konnten.

Assmann (1885) fand auf ähnliche Weise unter Anwendung eines gewöhnlichen Objektträgers und schiefer Beleuchtung als Größe der Dunstkörperchen an der oberen Grenze einer Wolke auf dem Brocken 0,014 mm, 10 m tiefer herrschte die Größe 0,02 mm vor, 20 m tiefer 0,03 mm, 50 m tiefer 0,035 mm. Später, bei sinkender Temperatur, nahmen dieselben noch zu und als die Größe 0,04 mm betrug, war der Nebel bereits so dicht, dass der Objektträger in kurzer Zeit völlig benetzt war und schließlich wurde das Fallen der Tröpfchen als feiner Regen empfunden.

Soret (1885) construirte eine kleine Gaskammer, in welcher sich die durch plötzliche Expansion feuchter Luft entstehenden Dunstkügelchen mikroskopisch beobachten lassen.

Plateau (1872) suchte die Existenz von Bläschen durch einen direkten Versuch zu erweisen, indess mit negativem Erfolge.

»Aus einer Arbeit des Herrn Duprez*) weiß man, dass wenn ein Gefäß voll Wasser umgekehrt wird, mit der offenen Mündung nach unten, es zum Hängenbleiben des Wassers nicht nöthig ist, dass diese Mündung sehr eng sei. Herr Duprez hielt so das Wasser in einer lothrechten Röhre, die fast 20 mm inneren Durchmesser hatte.

»Gesetzt nun, man bringe, wenn das Wasser solchergestalt mit einer freien, gegen den Boden gerichteten Oberfläche hängt, eine sehr kleine hohle Luftblase mit dieser Oberfläche in Berührung, so wird die darin enthaltene Luft durch den Druck ihrer Hülle sogleich in das Innere der

*) Mém. de l'Acad. **26**, 1851 und **28**, 1854.

Flüssigkeit eindringen und sich vermöge ihrer spezifischen Leichtigkeit darin erheben. Dies habe ich auch durch einen Versuch bestätigt; ich nahm Wasserblasen von weniger als 1 mm Durchmesser.

»Denken wir uns nun, dass aus einer gewissen Entfernung unterhalb der Oberfläche des aufgehängten Wassers ein Strom von sichtbarem Wasserdampf aufsteige. Wenn dieser Dampf aus Bläschen besteht, so wird jedes derselben, welches mit der flüssigen Oberfläche in Berührung kommt, eine mikroskopische Luftblase in das Wasser einführen, und die Gesammtheit dieser Bläschen wird in dem Wasser der Röhre eine Wolke bilden, die sich langsam erhebt und die Durchsichtigkeit trübt. Der Versuch zeigte dergleichen nicht, obschon das Wasser zuvor gut mit Luft gesättigt worden war und der Versuch über $^1/_2$ Stunde fortgesetzt wurde.«

In neuerer Zeit hat man die Bläschenhypothese weder wegen des Aufsteigens der Nebel, noch wegen der mikroskopischen Untersuchungsergebnisse aufrecht zu erhalten gesucht, sondern aus einem dritten Grunde, dem optischen Verhalten der Dunstkörperchen.

Bereits Kratzenstein*) weist darauf hin, dass die Wassertheilchen der Dunstkörperchen »wegen der gleichen Kraft, womit sie unter sich zusammenhängen, in der Luft eine kugelrunde Gestalt erhalten« und folgert weiter: da sie, weil sie keinen Regenbogen bilden, keine Tröpfchen sein können, so müssen sie Bläschen sein.

Aehnlich schließt auch Bravais (1848): »Es ist nämlich unzweifelhaft, dass die nicht hohen Wolken, die Cumuli . . . Wasser im Bläschenzustand enthalten. Denn diese Wolken geben niemals zu einem Regenbogen Anlass und überdies, wenn sie vor der Sonnenscheibe vorübergehen, schwächen sie allmählich deren Licht und löschen es endlich ganz aus, ohne die Schärfe ihres Umrisses zu verletzen; dies könnte nicht mit vollen Tropfen geschehen, weil sie die Sonnenstrahlen zerstreuen würden.« . . .

Man könnte nun allerdings einwenden, dass vielleicht die Kleinheit der Dunstkörperchen die Bildung des Regenbogens unmöglich mache, doch weist Bravais darauf hin, dass entsprechend die Anzahl der Dunstkörperchen größer sei und da die Wirkungen sich superponiren, vollkommene Compensation eintreten müsse.

Kober ist von dieser Erklärung wenig befriedigt. Er äußert sich darüber:

»Aber der Regenbogen erscheint uns in vollem Glanze, auch mit dem Nebenbogen, selbst wenn wir durch ihn hindurch und unter ihm terrestrische Gegenstände deutlich erkennen, ja selbst der blaue Himmel ist neben und unter dem Regenbogen bisweilen so klar zu sehen, dass

*) Ueber das Aufsteigen der Dünste.

man kaum glauben möchte, dass die Luft fallende Tropfen enthalte, und dennoch zeigt der Bogen die Farben im lebhaftesten Glanze. Die farbigen Strahlen, die von weiter rückwärts befindlichen Tropfen ausgehen, können demnach die Erscheinung nicht wesentlich verstärken.

»Da selbstverständlicher Weise das Licht unterwegs geschwächt wird und daher die von Tropfen ausgehenden Lichtstrahlen nicht auf jede Entfernung unserm Auge sichtbar bleiben können, ebensowenig wie das Licht sehr entfernter Sterne, so giebt es eine Grenze, über die hinaus wir keinen Regenbogen mehr wahrnehmen. Diese Grenze ist von der Größe der Tropfen abhängig: je kleiner die Tropfen, desto eher wird der Bogen unsichtbar und zwar in rasch wachsender Progression; der in künstlich feinzertheiltem Wasser entstandene Bogen ist nur auf wenige Schritte sichtbar. Der farbige Bogen, den Kämtz (»Meteorologie«) u. A. »in dicken Nebeln« beobachteten, war höchstens 80 Meter entfernt. Den gewöhnlichen Regenbogen sehen wir auf eine Entfernung von 1000 bis 1600 Meter. Nach Bravais' Ansicht müssten wir ihn in jeder beliebigen, auch meilenweiten Entfernung wahrnehmen können. . . .

»Man muss sich wundern, dass Niemand untersucht hat, wie der Regenbogen durch die Größenverschiedenheit der Tropfen modificirt werde, wie insbesondere der feine Wasserstaub sich in dieser Hinsicht verhalte. Solchen Wasserstaub erhält man durch den einfachen Zerstäubungsapparat, der jetzt zum Bespritzen der Zimmerpflanzen gebräuchlich ist. Derselbe liefert gleichzeitig dreierlei Tropfen: erstens einzelne große, deutlich als Tropfen erkennbare, zweitens kleine, die anfangs durcheinander wirbeln, bald aber parallel niederfallen, und drittens ganz feine, die nur nebelartige Wolken bilden und endlich eher zu steigen als zu fallen scheinen. In den Tröpfchen der letzten Art sieht man selbst im dunkeln Zimmer fast keine Spur eines Regenbogens; die zweite Art giebt einen Bogen (blau und orange), der deutlich auf etwa 1 m Entfernung sichtbar ist, weit deutlicher jedoch, wo die Tropfen parallel fallen, als da, wo sie sich unregelmäßig bewegen, während die einzelnen großen Tropfen mitten in dem matten Bogen der kleineren in lebhafter Farbe aufleuchten.

»Wie soll man hiernach in den offenbar noch viel kleineren Tröpfchen, die sich aus dem Dampfe des Kochfläschchens bilden, einen Regenbogen sehen? Dass auch die feinsten Tröpfchen des Wasserstaubes bedeutend größer sind, als die in der Luft sich bildenden Dunstkörperchen, sieht man sofort unterm Mikroskop, wenn man die genannten Tröpfchen auf ein Glasplättchen fallen lässt und zur Vergleichung auf dasselbe haucht.«

Wie wenig indess die Physiker auch von der Beweiskraft dieser Kober'schen Experimente überzeugt waren, zeigt eine Bemerkung von

Quincke zu dem Referate*) über die Kober'sche Arbeit: »Dem Berichterstatter (Quincke) scheint dadurch der Nachweis geführt, dass die dritte Tropfenart des Zerstäubungsapparates Wasserbläschen waren, wie denn jede durch den heftigen Luftstrom an der Röhrenmündung auseinander gerissene Wasserlamelle sich in eine hohle Wasserblase verwandeln muss**).«

Den in der Anmerkung erwähnten Versuch beschreibt Plateau (1864) mit folgenden Worten:

»Mein Vater hatte mir aufgetragen, eine Flüssigkeit, die zur Darstellung von Lamellen benutzt worden und von schlechter Beschaffenheit war, in unsern Garten zu gießen. Ich wollte versuchen, ob dieselbe, wenn man sie schief in die Luft schleudere, sich zu einem Laken ausbreiten würde. Wirklich erhielt ich ein solches, allein zu meinem Erstaunen sah ich dasselbe sich in eine hohle Blase von 8 bis 9 cm Durchmesser verwandeln, die langsam herabsank. . . .

»Mein Vater findet in dieser Erscheinung ein Argument zur Stütze des Blasenzustandes des Dampfes der Wolken. Wirklich besteht einer der hauptsächlichsten, gegen diese Hypothese erhobenen Einwürfe in der Unmöglichkeit, einzusehen, wie die Moleküle des gasigen Dampfes sich, wenn dieser in den flüssigen Zustand zurückgeht, auf solche Weise zusammenhäufen können, dass daraus geschlossene, mit Luft erfüllte Hüllen entstehen. Gegenwärtig sieht man, dass diese unmittelbare Zusammenhäufung zu geschlossenen Hüllen nicht mehr nothwendig ist. Es genügt, dass die Wassermoleküle sich zu offenen Lamellen von irgend welcher Gestalt und Krümmung vereinigen. Jede dieser Lamellen wird sich alsbald schließen und eine Blase bilden. Ohne Zweifel ist die Entstehung dieser Lamellen auch nicht sehr leicht zu begreifen; allein sie scheint wenigstens viel annehmbarer zu sein, als die direkte Bildung von Blasen.«

Von Neuem wurde die Hypothese der Dunstbläschen von Clausius (1849) hervorgehoben und zugleich durch weitere Beweise gestützt. Er glaubte nämlich verschiedene optische Erscheinungen am Himmel, insbesondere aber die Entstehung des Himmelsblau und der Abendröthe, nicht anders als durch die Annahme von Bläschen erklären zu können.

Auch gegen diese Behauptung von Clausius wurde aber bald Widerspruch erhoben.

Reuben Phillips (1853) wendet ein, dass, wenn die Dunstkörperchen auch in einem bestimmten Momente Bläschen wären, sie dennoch alsbald verschwinden müssten, indem der capillare Druck im

*) Fortschritte der Physik, Bd. 27, pag. 206.

**) Vergl. die Versuche von Plateau Sohn, ibid. 1862, 70, und v. d. Mensbrugge, ibid. 1864, 71.

Innern derselben eine kräftigere Absorption von Luft an der Innenseite der Blase als außen zur Folge hätte, so dass innen fortdauernd Luft absorbirt und an der Außenseite freigelassen würde und so schließlich alle eingeschlossene Luft durch Diffusion durch die Blasenwandung hindurch verschwinden müsste. Clausius entgegnet, dass dies recht wohl möglich sei, dass eben die Bläschen nur für kurze Zeit als solche beständen, um sich schließlich in Tropfen zu verwandeln, worauf wieder neue Bläschen entständen u. s. w., so dass immerhin in jedem Augenblicke eine genügende Anzahl vorhanden wäre, um die fraglichen Erscheinungen hervorzurufen.

Schwieriger war ein anderer Einwand von Brücke (1853 und 1863) zu widerlegen. Derselbe zeigte nämlich, dass ganz ähnliche optische Erscheinungen wie Himmelsblau und Abendroth ganz allgemein bei trüben Medien auftreten, auch in solchen Fällen, wo die trübenden Körperchen sicher keine Bläschen sind.

»Trübe Medien erscheinen, im auffallenden Lichte und vor einem dunkeln Hintergrunde betrachtet, blau, im durchfallenden Lichte gelb oder roth. Die ersten Beobachtungen in Rücksicht auf diese Thatsache rühren von Leonardo da Vinci her, der sie in seinem Trattato della pittura benutzt, um die Farben des Himmels und der Landschaft zu erklären. Es ist bekannt, dass Goethe sie in das Truggewebe seiner Farbenlehre verflocht, indem er sie, wie er sich selbst ausdrückt, als ein Urphänomen auffasste und dadurch in den Köpfen Vieler eine beträchtliche Verwirrung hervorbrachte. Indessen verdanken wir ihm die ausgedehnteste empirische Begründung des oben ausgesprochenen Satzes durch eine Sammlung von Beispielen*).

»Man nehme eine Lösung von einem Gramm des feinsten und möglichst farblosen Mastix in 87 Grammen Weingeist und tröpfle dieselbe in Wasser, das durch stetes Umschütteln in heftige Bewegung versetzt wird, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, welche die in dieser Abhandlung beschriebenen Farbenerscheinungen in hoher Vollkommenheit zeigt. Die blauen Tinten sieht man am besten, wenn man sie auf eine schwarze Glastafel oder in eine schwarze Schale gießt; um die gelben und rothen zu untersuchen, füllt man sie in eine Flasche mit parallelen Wänden, durch welche man nach hell beleuchteten weißen Gegenständen nach der Sonne selbst oder nach einer Flamme sieht. In dieser Flüssigkeit, in der man die trübenden Elemente doch schwerlich für Bläschen halten kann, stehen Lichtreflexion und Zerstreuung in keinem wesentlich anderen Verhältnisse zu einander, als in der Atmosphäre. Sieht man durch eine Schicht hindurch, welche im auffallenden Lichte

*) Goethe, Farbenlehre, didaktischer Theil, **10**, § 145—172.

himmelblau erscheint, so erblickt man alle beleuchteten Gegenstände vollkommen deutlich und scharf begrenzt, nur schwach gelblich gefärbt. Sieht man durch ein solches Medium nach einer Flamme und macht die Schicht immer dicker oder das Medium durch Hinzufügen von mehr Mastixlösung trüber, so erscheint die Flamme immer röther und verliert immer mehr an ihrer Lichtintensität, aber sie erscheint noch immer vollkommen scharf begrenzt, so dass man sehr deutlich wahrnehmen kann, wie zuletzt die lichtärmeren Theile der Flamme ganz verschwinden und nur diejenigen noch sichtbar bleiben, welche rothe und orangefarbene Strahlen in größerer Menge enthalten. Einen prächtigen Anblick gewährt es, wenn man durch eine solche Flüssigkeit nach der Sonne sieht, indem dieselbe dann mit den sie umgebenden und von ihr erleuchteten Wolken in der schönen Farbe der Abendröthe prangt, während der blaue Himmel sich dunkel, fast schwarz dagegen absetzt.

»Die Trübung, welche man durch Zusatz von Ammoniak zu der Lösung eines Thonerdesalzes hervorgebracht hat (feiner Thonerdeniederschlag), zeigt die Erscheinung ebenfalls recht schön, doch zerstreut sie das Licht weit stärker, da die Theilchen nicht so gleichmäßig wie bei Mastixlösung sind.«

Gegen diese Einwände von Brücke vermochte Clausius keine stichhaltige Entgegnung vorzubringen. Er beschränkt sich darauf, nachzuweisen, dass die von Brücke versuchte Erklärung der thatsächlich beobachteten Farbe trüber Medien nicht zulässig ist und dass es überhaupt nicht möglich sei, dieselben vom Standpunkte der heutigen Lichttheorie zu erklären. Es sei hiernach allerdings möglich, dass die Färbung des Himmels eine analoge Erscheinung sei, doch müsse nachgewiesen werden, dass die Annahme solcher äußerst kleiner Dunstkörperchen, wie sie Brücke macht, mit den übrigen Thatsachen der Meteorologie in Einklang gebracht werden können. Clausius schließt seine Abhandlung mit den Worten:

»Das Resultat der vorstehenden Betrachtungen kann ich hiernach kurz so zusammenfassen: Soweit man die gewöhnlichen Brechungs- und Reflexionsgesetze als gültig anerkennt, glaube ich auch meine früheren Schlüsse festhalten zu müssen, nämlich dass in der Atmosphäre Dampfbläschen vorhanden seien und dass sie die Hauptursache der in ihr stattfindenden Lichtreflexion und ihrer Farben bilden. Nimmt man aber an, die in der Atmosphäre wirksamen Körperchen seien so klein, dass jene Gesetze auf sie keine Anwendung mehr finden, dann sind auch diese Schlüsse ungültig. Auf diesen Fall ist aber auch die Theorie der Farben dünner Blättchen nicht mehr anwendbar, und er bedarf vielmehr einer neuen Entwicklung, bei welcher noch besonders berücksichtigt werden muss, inwiefern diese Annahme mit der Polarisation des vom

Himmel kommenden Lichtes und mit der angenähert bekannten Größe der in den Wolken vorhandenen Wassertheilchen vereinbar ist.«

Clausius selbst hat also, wie man sieht, seine Theorie nicht hartnäckig aufrecht erhalten, vielmehr die Möglichkeit zugegeben, dass die Bläschen auch Tröpfchen sein können. Die Schwierigkeit der Erklärung der Farbenerscheinungen, auf welche er gestoßen war, wurde später durch Lommel (1868) gehoben, welcher zeigte, dass die Röthung sich vollkommen durch Beugung auch unter der Annahme solider Tropfen erklären lässt, wie denn auch in stauberfüllter Luft, z. B. bei Höhenrauch, Sirocco u. s. w., ganz ähnliche Färbungserscheinungen in der Atmosphäre zu bemerken sind, wie bei Sonnenaufgang und Sonnenuntergang.

Es möge noch auf eine Bemerkung von Warburg (1886) hingewiesen sein, aus welcher hervorgeht, dass sehr dünne Wasserbläschen überhaupt unmöglich sind:

»Sir W. Thomson*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Spannung einer flüssigen Lamelle nur bis zu einer gewissen sehr kleinen Dicke x_0 hinab constant sein kann, dann aber mit abnehmender Dicke abnehmen muss. Hieraus lässt sich ableiten, dass von derselben Dicke an der Sättigungsdruck mit abnehmender Dicke zunehmen muss. . . . Eine Wasserlamelle von einer Dicke $< x_0$ ist daher nicht nur bezüglich der Dehnung, sondern auch bezüglich der Verdampfung im labilen Gleichgewicht.«

b) Nebelbildung.

Eine eigenthümliche Beobachtung, die man früher als Beweis für einen Luftgehalt der Dunstkörperchen halten mochte, welche aber später sehr einfach in anderer Weise eine Erklärung fand, machte Berger (1863):

»Bei diesen Untersuchungen habe ich mich zunächst einfach eines Kochfläschchens bedient, das nach Kratzenstein's und de Saussure's Vorgang mit einer geschwärzten Flüssigkeit, am besten mit Kaffee, etwa bis zum Drittheil angefüllt worden war.

»Erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis keine Dunstkörperchen mehr im Halse des Fläschchens sichtbar sind und verstopft alsdann luftdicht, so gelingt es auf keine Weise, selbst durch die stärkste Abkühlung nicht, solche auf oder über der Oberfläche derselben hervorzubringen. Auch wird der Beschlag an den Wänden kaum mehr sichtbar. Sobald man aber Luft einströmen lässt, erscheinen auch Dunstkörperchen, und zwar um so mehr und um so größer, je mehr Luft man einlässt. — Nach de Saussure**) können dieselben unter dem Recipienten durch

*) Nature. März 1870, abgedruckt bei Thomson und Tait, **1**, (2). New edition, pag. 499.

**) Hygrometrie, pag. 266. Leipzig 1784.

Auspumpen der Luft noch bis zu 15 Linien Quecksilberstand hervorgebracht werden, bei weiterer Verdünnung werden sie nicht mehr sichtbar.

»Zur Bildung der Dunstkörperchen ist also Luft nothwendig.

»Beim Oeffnen des Kochfläschchens sieht man den Dunst sich von oben herabsenken, ein Beweis, dass er sich durch die einströmende kalte Luft aus dem Dampf niederschlägt, wobei jedoch die übrigens sehr unwahrscheinliche Möglichkeit, dass er sich auch unmittelbar aus dem Wasser entwickele, immer offen bleibt. Muncke hat bekanntlich im zweiten Bande von Gehler's phys. Wörterbuch drei indirekte Beweise für das Entstehen der Dunstkörperchen aus dem Dampfe aufgeführt. ... Mit der Temperaturdifferenz nehmen Zahl und Dicke der Körperchen zu und ab, wie dies denn auch in Siedehäusern sich in größerem Maßstabe zeigt. Ich habe noch solche Körperchen in einem offenen Kochfläschchen gesehen, während die Temperatur der Flüssigkeit 24° C., die der Luft 20°, die Differenz also 4° betrug.«

Die Erklärung für die Beobachtungen Berger's ergaben spätere Beobachtungen über den Einfluss von Condensationskernen auf übersättigte Dämpfe, welcher ganz analog ist der Wirkung von Krystallisationskernen auf übersättigte Lösungen. Die ersten Beobachtungen über die reichlichere Bildung von Dunstkügelchen bei Anwesenheit von Staub machte Coulier (1875). R. v. Helmholtz (1887) erwähnt indess, dass eine hierher gehörige Thatsache den Führern zu dem sogenannten Solfatara-Krater bei Neapel schon lange bekannt sei. »Dort entsteigen den Ritzen und Höhlen des von heißen Quellen unterwühlten Bodens fortwährend Wasserdämpfe, die aber in der sonnenerhitzten Luft sich schnell auflösen. Um dieselben den Fremden nun recht grandios darzustellen, zünden die Führer einfach ein kleines Häufchen Reisig oder nur ein Stückchen Papier an und sofort ballen sich die Dämpfe mehrere Meter im Umkreis vor den Augen des staunenden Fremden zu dichten weißen Wolken zusammen.«

In manchen Gegenden sucht man ferner schon seit langer Zeit durch Anzünden stark Rauch entwickelnder Feuer Weinpflanzungen vor dem in klaren Nächten entstehenden Frost zu schützen. Der Rauch befördert die Nebelbildung und diese hindert die Wärmeausstrahlung, also das Erfrieren der Pflanzen.

Nach den Beobachtungen von Aitken (1880) wäre zur Bildung jedes Niederschlags in Wasserdampf und feuchter Luft, wie Nebel, Wolken, Regen etc. die Anwesenheit feiner Stäubchen nöthig, welche dem sich ausscheidenden flüssigen Wasser als Ansatzpunkte dienen. Ließ er nämlich Wasserdampf in einen mit (durch Watte mit Glycerin) filtrirte Luft gefüllten Behälter eintreten, so war nicht das mindeste Zeichen wolkiger

Condensation zu bemerken. Dieselbe trat indess sofort ein, als nicht filtrirte, d. h. staubfreie Luft in den Behälter eingelassen wurde.

Durch Auffangen der bei Verdünnen der Luft gebildeten Dunstkörperchen auf einer Glasplatte und Abzählen derselben suchte Aitken (1888) die Anzahl der Staubtheilchen in der Luft quantitativ zu bestimmen. Es fanden sich in 1 ccm Luft bei Regenwetter 32000, bei schönem Wetter 130000, im Zimmer 120 cm über dem Boden 1860000, in der Nähe der Decke 5420000, in der Flamme eines Bunsenbrenners 30000000.

Kiessling (1884) kann die Resultate Aitken's insofern nicht ganz bestätigen, als bei seinen Versuchen, auch bei Abwesenheit von Staub, in vollkommen »dunstfreier« Luft sich einzelne Nebelkörperchen bildeten, die aber nur in direktem Sonnenlicht wahrzunehmen waren und das durchgehende Licht nicht färbten (analog dem Abendroth, Dämmerungserscheinungen etc.), wie dies bei den Nebeln der Fall ist, die in staubhaltiger Luft entstehen. Leitete er in einen mit vollkommen dunstfreier Luft gefüllten Raum einen Strahl von Wasserdampf hinein, so entwickelte sich eine Art Regen ohne Nebelbildung; ließ er nun eine Spur gewöhnlicher Zimmerluft hinzutreten, so erschien alsbald neben den Regentropfen auch Nebel, durch welchen hindurch betrachtet ein heller Lichtfleck mit schönen Höfen umgeben schien, ähnlich wie sie in der Natur zuweilen beim Monde beobachtet werden können*).

Assmann (1885) suchte durch Aufsammeln von Dunstkörperchen auf einer sorgfältig gereinigten Glasplatte, Verdunstenlassen und Analyse des Rückstandes die hypothetischen Staubkörperchen mikroskopisch nachzuweisen, indess ohne Erfolg. Es ergab sich, dass, wenn solche existiren, die Größe kleiner als 0,0005 mm sein muss.

R. v. Helmholtz (1887) gelangte später zu der Ansicht, dass Staubkerne nicht als die alleinigen Nebelbildner zu betrachten seien. Die Veranlassung hierzu gaben interessante Experimente mit einem Dampfstrahl, in welchem durch Einführung verschiedener Nebelbildner auf sehr bequeme Weise die Nebelbildung beobachtet werden konnte.

Der Dampf strömte aus einer 1 bis 2 mm weiten Oeffnung vertikal aus, doch nicht gerade senkrecht über der den Dampf erzeugenden Heizflamme. Der Hintergrund war schwarz und die Beleuchtung erfolgte durch gewöhnliches Tageslicht von der Seite des Beobachters her, aber so, dass dieser dadurch nicht geblendet wurde. Wurde nun neben den Dampfstrahl eine Flamme gebracht und durch Fächeln eine Mischung der Verbrennungsprodukte mit dem Dampf bewirkt, so zeigte dieser sofort lebhafte Diffraktionsfarben.

---

*) Ueber die Diffraktionsfarben in künstlichen Nebeln und eine darauf gegründete Erklärung anomaler Dämmerungserscheinungen siehe einen Vortrag von Kiessling in der meteorolog. Sektion der Naturforscherversammlung zu Magdeburg (1884).

»Dies gilt von der gewöhnlichen Gasflamme, einerlei, ob leuchtend oder nicht. Sie färbt den Strahl stark blau. Es gilt ferner von der Kohlenoxydflamme, von der Wasserstoffflamme, von der Petroleum-, Stearin- und Terpentinflamme. Es ist dabei ganz einerlei, ob die Flammen rußen oder nicht. Im Gegentheil, je besser die Verbrennung vor sich geht, desto stärkere Wirkung.

»Es gilt aber nicht von einer ganz rein brennenden Aethylalkohol- oder Aetherflamme. Rein brennt eine solche Flamme, wenn der äußere bläuliche, fast unsichtbare Flammenmantel normal, d. h. ungefärbt ist. Sowie ein Natriumtheilchen etc. hineinkommt, leuchtet er auf, und sofort tritt eine Wirkung auf den Dampfstrahl ein. Es muss daher, wenn man den Alkohol durch einen Docht zuführt, große Sorgfalt auf letzteren verwendet werden, damit ja kein Fäserchen desselben verbrennt.

»Reiner gelingt der Versuch, wenn man Alkoholdämpfe aus einer gut ausgeglühten Platinröhre ausströmen lässt und entzündet. . . . .

»Ist Leuchtgas soweit mit Kohlensäure gemischt, dass es nur noch durch eine beständige, an sich unwirksame Alkoholflamme am Brennen erhalten werden kann, so ist es auch selbst nahezu unwirksam.

»Eine sehr erwähnenswerthe Thatsache ist andererseits folgende. Hält man ein glühendes Platingitter in einen Strom von nicht brennendem Leuchtgas, so glüht es bekanntlich weiter. Man kann die Stelle leicht so wählen, dass es gerade noch sichtbar glüht oder gar nur dunkle Strahlen aussendet und das Gas nicht mehr entzündet. Unter diesen Umständen ist das Platin an sich unwirksam. Trotzdem wird der Strahl von dem »katalysirten« Gase ganz ebenso gefärbt, wie von eigentlich, d. h. leuchtend verbranntem.

»Mit Alkohol gelang der Versuch nicht, wenn auch das Gitter hell glühte und deutlicher Aldehydgeruch wahrnehmbar war. . . .

»Bringt man einen Tropfen ganz concentrirter Schwefelsäure in die Nähe der Ausflussöffnung, so färbt sich der Strahl intensiv blau. Diese Wirkung nimmt aber mit der Concentration der Säure sehr schnell ab, so dass sie schon bei einer 86procentigen Säure kaum mehr zu constatiren war. Dem entsprechend ist ja auch anzunehmen, dass die Dampfspannung der Säure bei Wasserzusatz sehr schnell abnimmt. Diese Wirkung der Säure liefert das Mittel, um die Färbungen des Strahles constant zu erhalten. Zu diesem Behufe bedecke man den Boden einer doppelt tubulirten Flasche mit Schwefelsäure und blase nun Luft durch die Flasche gegen den Strahl. Durch Regulirung der Stärke dieses säurehaltigen Luftstromes kann man dann beliebige Grade der »Wirkung« erzielen. . . .

»Salzsäure und Salpetersäure färbten den Strahl höchstens in er-

hitztem Zustand. Kommt aber Ammoniak noch hinzu, und tritt die Vereinigung zu den betreffenden Ammoniumsalzen erst im Strahl ein, so kann die Wirkung so stark sein, dass man sogar . . . ein zitternd knatterndes Geräusch hört. Dagegen wirkt schon außerhalb des Strahles gebildeter Salmiaknebel fast gar nicht, wie überhaupt aller sichtbarer, also grobkörniger Staub.«

R. v. Helmholtz (1886) fügt noch die Bemerkung bei:

»Das Entstehen von Nebeln in feuchter Luft fällt nicht genau mit dem Eintritt der normalen Sättigung zusammen, sondern mit einer etwas größeren. Es rührt dies zum Theil daher, dass über convexen Nebelkügelchen größere Dampfspannung herrscht, als über ebenen Flächen.«

Sind die Staubtheilchen z. B. Salztheilchen, dann wird außerdem auch deshalb, weil sich anstatt Wasser eine Salzlösung bildet, deren Dampftension eine geringere ist, die beobachtete Nebelbildung keinen sicheren Schluss auf den Sättigungsdruck des reinen Wassers erlauben, und vermuthlich sind auch ganz indifferente Körper nicht ganz ohne Einfluss, wenigstens wenn es sich um Bildung äußerst feiner Dunstkügelchen handelt. Durch eine Reihe von Versuchen scheint nämlich erwiesen, dass auch solche Körper eine Condensation vor Eintritt der Sättigung veranlassen können.

Hierfür spricht schon eine allbekannte Beobachtung von Riess (1846). Ein gewöhnliches Glimmerblatt erwies sich, mittelst des Elektroskops geprüft, als Isolator. Wurde nun aber eine dünne Lamelle davon abgespalten, so erwies sich die neue Oberfläche zunächst als Leiter und erst nach einiger Zeit wurde sie wieder isolirend. Falls man also nicht annehmen kann, dass sich unsichtbare Wassereinschlüsse in dem (allerdings wasserhaltigen) Glimmer vorfinden, deren Inhalt sich momentan nach dem Spalten capillar auf der neuen Oberfläche ausbreitet und allmählich abdunstet, so ist nur anzunehmen, dass sich zuerst eine continuirliche Wasserschicht auflagert, welche dann wieder allmählich eintrocknet. Da Haidinger (1852) eine analoge Erscheinung bei neugebranntem Porzellan beobachtet, erscheint die letztere Annahme allein zulässig.

Landsberg (1854) bemerkt über diese Wasserhaut:

»Die Condensation frisch gereinigter Flächen erstreckt sich zunächst auf diejenigen Gase, welche am leichtesten in den tropfbar flüssigen Zustand übergeführt werden können. Aus dem in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampf wird unter gewöhnlichen Umständen sofort eine feine Schicht condensirt. Der Prozess ist aber damit nicht beendet, vielmehr tritt die neugebildete Schicht (Dampfschicht) durch Diffusion in Austausch mit den übrigen umgebenden Gasen, indem allmählich unter Ausscheidung von Wasserdämpfen die mehr permanenten Gase aufge-

nommen werden. Die Menge der aus der Luft condensirten Gase hängt von dem Druck und der Zusammensetzung der äußeren Gase ab, so dass sich die Gassphäre stets mit dem Verhalten der atmosphärischen Luft in Uebereinstimmung setzt.«

Regnault schrieb dieser Wasserverdichtung eine sehr wesentliche Rolle bei der Condensation der Dämpfe zu. Wüllner*) hat darüber folgende Bemerkung in sein Lehrbuch aufgenommen:

»Befindet sich in einem Gefäße Flüssigkeit, so entsendet sie Dämpfe, bis die Spannung derjenigen im Maximum gleich ist; allein die Wände verdichten immer eine Quantität dieses Dampfes in Folge der Molekularanziehung, und bewirken so eine Verminderung der Spannkraft. Im leeren Raum wird der fortgenommene Dampf durch die ungehinderte Verdunstung aus der Flüssigkeit sofort wieder erhitzt; im lufterfüllten Raum jedoch nur allmählich, deshalb wird dort die Spannkraft in der That kleiner. Dass sie dauernd kleiner bleibt, hat seinen Grund darin, dass an den Wänden die niedergeschlagene Flüssigkeitsschicht in Folge der Schwere herabrinnt, die Wände also immerfort wieder neue Dämpfe verdichten, sobald die Spannung derselben wieder zugenommen hat.«

Auch Herwig (1852) fand, dass sich bei Wasser und Aether ein deutlicher Hauch auf den Gefäßwänden zeigte, ehe das Maximum der Spannung erreicht war, während dagegen bei anderen Flüssigkeiten: Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff eine solche vorzeitige Condensation des Dampfes sich nicht einstellte.

Bei meinen eigenen, freilich nicht sehr eingehenden Versuchen in dieser Richtung habe ich die Erscheinung, insbesondere das Herabrinnen von condensirter Feuchtigkeit an den Wänden, nicht beobachten können. Die betreffende Stelle meiner Arbeit (1882) lautet:

»Während die meisten Beobachter, welche sich mit der Messung von Dampfspannungen beschäftigten, eine ständige Benetzung der Wände und sogar ein Herabrinnen condensirten Dampfes constatirten, welches Regnault bekanntlich durch eine eigenthümliche Adhäsionswirkung der Röhrenwände zu erklären versucht, die mir mit den Prinzipien der Thermodynamik**) nicht gerade besonders gut in Einklang zu stehen scheint, so zeigt sich in unserer Glocke wenigstens an den senkrechten Wänden niemals eine solche Benetzung und die außerordentlich vollkommene Ausbildung des Randes deutet auf vollkommene Trockenheit hin.«

---

*) Wüllner, Exp.-Phys. **3**, 624. 3. Aufl.

**) Man könnte nämlich theoretisch mit der an den Wänden herabrinnenden Flüssigkeit eine Maschine treiben und diese dazu benutzen, Wärme von niederer Temperatur ohne Compensation auf einen Körper höherer Temperatur zu bringen, was nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist.

Wenn nun auch eine ständige Condensation, wie sie Regnault annahm, hiernach wohl auf Temperaturdifferenzen beruht und nicht eintritt, wenn die Temperatur hinreichend gleichmäßig vertheilt ist, so existirt die unsichtbare Wasserhaut, welche das elektrische Isolationsvermögen zerstört, ganz unzweifelhaft und kann auch noch auf verschiedene andere Weise nachgewiesen werden, so namentlich durch die sogenannten Hauchbilder.

Dass, wenn man auf eine Glastafel mit einem hölzernen oder eisernen Stift schreibt (ohne dieselbe zu ritzen) und nun die beschriebene Stelle anhaucht, die Schriftzeichen in Folge anders gearteter Condensation des Wasserdampfes deutlich als sogenannte Hauchfiguren hervortreten, ist eine schon lange bekannte Thatsache*).

Veranlasst durch die Entdeckungen Daguerre's hat Moser (1842) die Erscheinung näher studirt und mehrere beachtenswerthe Ergebnisse erzielt.

So fand sich zunächst, dass die Erscheinung eine ganz allgemeine ist, dass man sowohl als schreibenden Stift, wie auch als beschriebenen Körper die verschiedenartigsten Substanzen wählen kann, wobei allerdings auf polirten aus naheliegenden Gründen die Figuren am deutlichsten hervortreten.

»Man halte über einen polirten Körper irgend einen ausgeschnittenen Schirm, ohne jenen zu berühren, man behauche auf eine passende Weise und lasse das Wasser verdunsten; das spätere Behauchen wird dann die Figur des Ausschnittes deutlich erkennen lassen.

»Eine gravirte Metallplatte wurde erwärmt und etwa eine halbe Minute auf eine reine Spiegelplatte oder auf ein gut polirtes Stück Silberblech gehalten. Als die Platten wieder erkaltet waren, wurden sie behaucht und zeigten die bisherigen Erscheinungen auf eine ungleich vollendetere Weise, nämlich nicht den bloßen Umriss des Körpers, sondern die einzelnen Figuren, Buchstaben u. s. w. mit großer Deutlichkeit.« . . .

Anstatt Wasserdämpfen konnten auch Quecksilberdämpfe und selbst Joddämpfe verwendet werden, obschon sich letztere nicht einfach condensiren, sondern sofort chemisch mit dem Silber verbinden.

»Eine ähnlich zubereitete Silberplatte wurde gelb jodirt und nunmehr sah man in der That in einigen Fällen das deutliche Bild der früheren Objekte vermittelst verschiedener Färbung; in anderen Fällen war das Bild noch nicht wahrzunehmen. Solche Platten brachte ich nunmehr in die Quecksilberdämpfe, wo dann das vollkommen deutliche Bild sichtbar wurde, also die Daguerre'sche Erscheinung nur in diesem

---

*) Siehe auch Bd. I. pag. 99.

Falle ohne die Einwirkung des Lichts hervorgebracht, denn die Versuche gelangen des Nachts so gut wie am Tage. Andere solcher Platten, welche nach dem Jodiren noch nichts zeigten, brachte ich ins Tages- oder Sonnenlicht, wo sich dann schnell das Abbild der früher daraufgelegten Objekte mit aller Feinheit erzeugte.«

Im Verlauf der Untersuchung fand dann Moser weiter, dass Erwärmung zur Erzielung guter Wirkungen nicht gerade durchaus nöthig ist, dass dieselbe die Wirkung nur beschleunigt.

Statt einen erhitzten oder kalten Stempel aufzulegen, konnte man ferner auch den Körper mit gleichem Erfolge hinter einer Schablone im direkten Sonnenlichte belichten.

»Dies vorausgeschickt, werde nun eine jodirte Silberplatte, welche die richtige Zeit in der Camera obscura gewesen, in den Quecksilberapparat gebracht und das Quecksilber successive erwärmt. Bei 70° R. etwa wird man das gewöhnliche Bild entstehen sehen; man erhitze weiter bis etwa 100° R. Nimmt man jetzt das Bild heraus, so ist es ein festes Bild, während die gewöhnlichen Bilder so sehr abwischbar sind. Man kann dieses Bild stark reiben, es verliert nur anfangs etwas von seiner Intensität, dann nicht weiter. Das nasse Reiben jedoch, vollends mit Polirmittel, ertragen diese Bilder in der Regel nicht. Ich habe dergleichen feste Bilder sehr schön und von einer ausgezeichneten Feinheit im Detail erhalten, auch so, dass ich das Quecksilber nur wie gewöhnlich bis einige 60 Grade erhitzte und die Platte dann längere Zeit über dem kalten Quecksilber ließ. . . . Es könnte scheinen, als ob das Quecksilber bei den festen Bildern nicht bloß adhärire, sondern mit dem Silber eine Verbindung eingegangen sei; dies ist aber bei Weitem nicht der Fall, wie man sogleich sehen wird.

»Man erhitze jetzt das Quecksilber weiter, so nimmt die Platte ein gelbes Aussehen an, und über 120° R. hinaus wird das Bild merkwürdigerweise ein negatives, d. h. die hellen Partieen des Objekts erscheinen auf dem Bilde dunkel und umgekehrt die dunkeln hell. Erhitzt man noch weiter, so wird dieses negative Bild fest und reibt man es, so überzeugt man sich, dass das Quecksilber von den Stellen fortgegangen ist, an denen es vorher adhärirte, denn diese Stellen erscheinen sehr blank; dagegen adhärirt es jetzt an den Stellen, auf denen es sich vorher nicht niederschlug. Sind diese negativen Bilder fest, dann hält es meistens sehr schwer, sie von der Platte herunter zu bringen; selbst Flüssigkeiten und scharfe Pulver helfen hier nicht immer, und man sieht oft später nach ganz anderen Prozessen, z. B. in den Chlordämpfen, die deutlichsten Spuren eines solchen alten Bildes.«

Moser vermuthet, dass die Hauchfiguren mit »dem bis jetzt so dunkeln Phänomen der Phosphorescenz zusammengehören«.

Bontemps (1847) behandelte Kupferstiche, mit Tinte beschriebene Papiere, weiße und schwarze Kiebitzfedern oder weißes Holz mit Einlagen von Ebenholz mit Dämpfen von Jod und anderen Substanzen und fand, dass sich diese Dämpfe vorzugsweise auf den schwarzen Stellen condensirten. Hatten sich auch die weißen beschlagen, so verschwand der Beschlag beim Verweilen in der Luft an den weißen Stellen früher als an den schwarzen. Wurde der Körper auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier gedrückt, so bildeten sich hier nur die schwarzen Stellen als blaue Zeichnungen ab. Salpetersäuredämpfe (1,34 spezifisches Gewicht) verhielten sich merkwürdigerweise umgekehrt, wie durch Aufdrücken auf Lakmuspapier nachgewiesen wurde.

Waidele (1843) zeigte durch verschiedene Versuche, dass sich die Moser'schen Resultate durch die Annahme einer Gasverdichtung an der Oberfläche fester Körper erklären lassen.

»Eine kleine Quantität Kohlenpulvers wurde in einem bedeckten Platintiegel heftig ausgeglüht und hierauf auf eine kalte Eisenplatte gesetzt, um das Erkalten zu beschleunigen. Eine zweite Quantität des Kohlenpulvers wurde schon eine Stunde vorher ausgeglüht und gleich darauf ein Strom ausgetrockneter Kohlensäure darübergeleitet. Sobald die erste Portion erkaltet war, wurde eine Hälfte einer präparirten Platte mit dem frisch ausgeglühten Kohlenpulver dicht bestäubt, indem man die andere Hälfte mit einem Blatt Papier bedeckte. Hierauf wurde mit letzterem die schon bestäubte Hälfte bedeckt und nun auf die andere das mit Kohlensäure gesättigte Kohlenpulver geschüttet. Nach 1—2 Minuten kehrt man mit einer reinen Baumwolle alles Kohlenpulver schnell von der Platte ab und es zeigt dieselbe beim Anhauchen auf jener Hälfte, wo das Kohlenpulver lag, noch eine bläuliche Färbung, während diejenige, welche mit dem kohlensäurehaltigen Kohlenpulver bedeckt war, eine braune Färbung des condensirten Wasserdampfes besitzt. Da sich beide Zustände auf einer Platte neben einander befinden, so begrenzen sich die verschiedenen Farbennüancen des Hauches und treten dadurch um so deutlicher hervor.

»Setzt man diese Platte den Quecksilberdämpfen aus, so condensiren sich dieselben auf eine wahrnehmbare Weise nur auf jener Hälfte, wo das frisch geglühte Kohlenpulver lag.

»Wir ersehen daraus, dass die präparirten Platten an jenen Stellen, wo sie Gase absorbirt haben, die Dämpfe in geringerem Maße absorbiren als dort, wo sie ganz rein sind, und daraus lässt sich auch die verschiedene Färbung des condensirten Wasserdampfes beim Behauchen erklären. . . . . .

»Versieht man eine Platte (durch Aufbringen von mit Wasserstoff gesättigtem Kohlenpulver) mit einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und

führt ein Stück Platinschwamm unter leichter Berührung in verschiedenen Zügen über die Platte, so zeigt sich beim Behauchen die ganze Bahn, welche der Platinschwamm durchlief, in einer blauen Färbung auf dem braunen Grunde, und den Quecksilberdämpfen ausgesetzt condensiren sich dieselben ebenfalls nur auf der Bahn des Platinschwammes. . . . .

»Auf eine präparirte Platte wurde ein flacher Stahlstempel aufgelegt, welcher längere Zeit in Kohlenpulver, welches mit Kohlensäuregas gesättigt war, aufbewahrt wurde. Nach 10 Minuten wurde der Stempel abgehoben und die Platte den Quecksilberdämpfen ausgesetzt. Es condensirte sich das Quecksilber nur an jenen Stellen, welche die Platte nicht unmittelbar berührten, also an den den gravirten Theilen des Stempels gegenüberliegenden Stellen der Platte.«

Ebenso wurde auch auf einer mit Gasschicht versehenen Platte durch einen gasfreien Stempel ein Bild erzeugt, dagegen nicht, wenn beide Körper gashaltig oder gasfrei waren.

Quincke (1877) bemerkt über die Hauchbilder:

»Lässt man den Dampf einer Flüssigkeit 3 auf der kälteren, durch eine dünne Schicht 2 verunreinigten Oberfläche 1 sich absetzen, so bilden die condensirten Tropfen und Tröpfchen einen verschiedenen Randwinkel je nach der Dicke der Schicht 2*), die Stellen mit verschiedenem Randwinkel Θ reflektiren das Licht in verschiedener Weise und lässt sich darnach indirekt die verschiedene Dicke der Schicht 2 beurtheilen.

»Schlägt sich Wasserdampf auf einer Glas- oder Metallplatte nieder, so hat man ein sogenanntes Hauchbild. . . . .

»Schlägt sich Quecksilber auf einer durch Licht oder Bestrahlung in einer Camera obscura modificirten Jodsilber- oder Bromsilberschicht nieder, so hat man ein sogenanntes Lichtbild oder Daguerrotyp (1839), ein Hauchbild mit Quecksilberdampf erzeugt. . . .

»Legt man ein ausgeschnittenes Blatt Papier auf eine möglichst reine Glasfläche, behaucht den Ausschnitt und lässt das Wasser wieder verdampfen, so reißen die Wasserdämpfe einen Theil der adhärirenden Flüssigkeits- oder Gasschicht mit, die Dicke derselben wird kleiner und der Randwinkel bei nochmaligem Behauchen nach Entfernung des Papierblattes an den unter dem Ausschnitt gelegenen Stellen ebenfalls kleiner. Der Ausschnitt wird im Hauchbild sichtbar. . . .«

---

*) So lange diese kleiner als eine gewisse Maximaldicke ist.

c) Wasserhaut.

Nach den Untersuchungen und Berechnungen von Mitscherlich (1853) hielt man es für wahrscheinlich, dass bei den auf Seite 97 Bd. II. besprochenen Absorptionserscheinungen das Gas zur Flüssigkeit verdichtet werde und die Körper somit mit einer äußerst dünnen Flüssigkeitshaut umgeben wären.

Neueren Untersuchungen zufolge scheint es sich indess vielmehr um Bildung einer dünnen Wasserhaut zu handeln, in welcher sich die verschiedenen Gase auflösen, ja sogar auch etwas von dem Körper selbst, so dass es sich nicht mehr um eine Wasserhaut, sondern eine dünne Schicht von Salzlösung handelt und endlich kann die Lösung des Gases in dieser Schicht auf chemischer Bindung durch das gelöste Salz beruhen, so dass überhaupt kein eigentlicher Gleichgewichtszustand eintritt, sondern im Laufe sehr langer Zeit schließlich der ganze Körper unter Einwirkung der Feuchtigkeitsschicht und Absorption des Gases von dem Umsetzungsprodukt aufgezehrt wird, sich in eine Pseudomorphose verwandelt, ähnlich wie bei der Entglasung von Schwefel und der Umwandlung von Pseudochlorcarbostyril (I. Seite 601) oder arseniger Säure (I. Seite 724).

Besonders sorgfältig hat man die Erscheinung beim Glase untersucht. So fand bereits Chiozza*), dass 317517 Quadratmillimeter Glasoberfläche ungefähr 5 Cubikmillimeter Kohlensäure bei 15° C. condensiren kann.

Magnus (1853) brachte feine Glasstäbe in das Gefäß seines Apparates zur Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten der Gase und fand, dass 1 qmm Glasoberfläche bei 0° 0,0008 cbmm schweflige Säure adsorbirt. Jamin und Bertrand (1853), die sich schon früher mit ähnlichen Versuchen beschäftigt hatten, ohne aber zu quantitativen Beziehungen zu gelangen, geben einen Vorlesungsversuch zur Demonstration der Erscheinung an.

Zinkweiß oder feingepulvertes Glas wird mit luftfreiem Wasser zu einem Brei angerieben und mit diesem ein langhalsiger Kolben zu etwa $^2/_3$ seines Inhalts angefüllt. Man verbindet denselben mit der Luftpumpe, wartet bis sich das Pulver zu Boden gesetzt hat und evacuirt dann. Schon bei mäßiger Druckerniedrigung dehnt sich der Brei so stark aus, dass er den ganzen Kolbeninhalt ausfüllt und klatscht beim Einlassen von Luft ebenso rasch wieder zusammen mit einem Geräusche, das an das Schlagen des Wasserhammers erinnert. Später hat auch Magnus (1864) einen Demonstrationsversuch angegeben, der sich auf das Freiwerden von Wärme bei der Adsorption gründet.

*) Cosmos **1**, 214.

Wurde z. B. abwechselnd trockene und feuchte Luft gegen ein in halbe Grade getheiltes Quecksilberthermometer geblasen, welches, um jeden störenden Luftzug abzuhalten, in ein T-förmiges Rohr mittelst eines Korkes eingesetzt war, so betrug die Erwärmung beim Wechsel von trockener zu feuchter Luft 0,2° bis 0,3° C. und wenn die Kugel des Thermometers geschwärzt war, sogar 0,6°.

F. Weber (1872) untersuchte die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur. Es ergab sich, dass die Gasmenge, welche von der Glasoberfläche bei Erwärmung von 0° bis 100° frei gegeben wird, proportional der Quadratwurzel der Dichte des betreffenden Gases ist (d. h. nach den Hypothesen der Gastheorie proportional der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle).

Andere Messungen haben Chappuis, Kayser und Pfeiffer ausgeführt. Letzterer berechnet die verdichtete Schicht für Ammoniak zu 0,000045 cm Höhe, für Kohlensäure zu 0,000024 cm.

Hannay (1882) evacuirte eine Glaskugel erst mittelst einer Quecksilberluftpumpe, dann mittelst einer durch heißes flüssiges Metall (50% *Bi*, 25% *Sn* und 25% *Pb*, Schmelzpunkt 94°) gespeisten Sprengel'schen Pumpe möglichst vollständig. Es zeigte sich hierbei, dass beim Erhitzen die Glaswand relativ recht erhebliche Mengen von Gas abgab. Zu ähnlichen Resultaten ist auch Bessel-Hagen gelangt. Bottomley (1885) erhitzte ein evacuirtes Gefäß, welches mit Glasfäden gefüllt war und fand ebenfalls recht erhebliche Gasentwicklung. Das Gas bestand aus 8,24 CO_2, 24,8 O, 75,2 N. Eine Fläche von 1448 qcm lieferte 0,45 ccm Gas von 760 mm und 15°.

Genauere Messungen über den Theil der Wasserhaut, welcher in einem Vacuum, d. h. einem Raume mit dem Dampfdruck 0, nicht verschwindet, welchen Warburg den »permanenten« nennt, hat Bunsen (1883—1886) ausgeführt.

Er zeigt, dass die Absorption von Kohlensäure durch Glasoberflächen sich nicht einfach erklären lässt durch die Absorption in der Wasserhaut und durch chemische Einwirkung auf das Glas nach gewöhnlichen Gesetzen, dass vielmehr noch Capillarkräfte mit berücksichtigt werden müssen.

»Sobald Wasser, welches bei 15° C. und 0,76 m Druck nur etwa 0,2 Gewichtsprocent Kohlensäure aufzunehmen vermag, als minimale dem Glase aufliegende Schicht zugleich noch den hohen Capillardrucken ausgesetzt ist, wird das Gas nicht mehr unter einer Atmosphäre, sondern diesen hohen Capillardrucken entsprechend in die Wasserschicht eintreten und Kohlensäurelösungen von ungeheuer großer Concentration erzeugen können, über deren zersetzende Wirkung jeder Anhaltspunkt fehlt und daher nur ein direkter Versuch entscheiden kann. ...«

Einen solchen Versuch hat nun Bunsen wirklich ausgeführt. Es ergab sich, dass im Laufe von 109 Tagen 5,83 Procent der angewandten Glasmasse durch die Kohlensäure zersetzt worden waren, wobei sich namentlich doppeltkohlensaures Natron gebildet hatte. Erwärmt man, so zersetzt sich das saure Salz in neutrales und freie Kohlensäure und hierdurch wird es erklärlich, dass beim Erhitzen der veränderten Glasmasse Kohlensäure frei wurde, doch stimmte die Menge derselben nicht ganz mit der berechneten.

»Geht man von der ungünstigsten Voraussetzung aus, dass alles gebildete einfach kohlensaure Salz in das zweifach saure übergegangen und die Erhitzung der Fäden eine so überaus hohe war, dass die ganze abscheidbare Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt wurde, so hätten bei dem beschriebenen Versuche statt 236,9 ccm nur 165,2 ccm Kohlensäure abgeschieden werden können. Es müssen daher in diesem ungünstigen Falle mindestens 71,7 ccm Kohlensäure auf andere Weise als durch chemische Vereinigung an den Glasfäden fixirt gewesen sein.«

Ueber die Ursache der Wasserhaut bemerkt bereits Faraday (1830):

»Der halb verbundene und hygrometrische Zustand des Alkalis scheint die Ursache der Wasserhaut zu sein, von welcher man weiß, dass sie gewöhnlichem Glase anhängt, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre ausgesetzt wird.«

Von ganz besonderem Interesse sind die Untersuchungen von Warburg und Ihmori (1886) über das Gewicht und die Ursache der nichtpermanenten (temporären) Wasserhaut bei Glas und anderen Körpern. Sie führte zu dem Ergebnis, dass Glas mit dünnem elektrolytischem Kieselsäureüberzug oder solches, dem durch Auskochen in reinem Wasser das lösliche Alkali auf der Oberfläche entzogen war, die Wasserhautbildung nicht zeigten und dementsprechend sehr wohl isolirten. Die Bildung der Wasserhaut nahm etwa 20 Minuten in Anspruch, sie war aber schon in weniger als 1 Minute verschwunden, wenn man den Druck Null herstellte.

Ich gebe nachfolgend einen Theil der Abhandlung der genannten Autoren wörtlich wieder.

»Die Wage, welche zu dieser Untersuchung construirt wurde, ist in Fig. 407 (pag. 178) in $^3/_4$ natürlicher Größe abgebildet; es ist eine gewöhnliche Wage ohne Arretirung mit Spiegelablesung. Der Wagebalken ist ein 8 cm langes, etwas über 1 mm dickes, an den Enden zugeschmolzenes Glasröhrchen; die Schneiden sind Stückchen eines hohlgeschliffenen Rasirmessers und mit Siegellack aufgekittet. Die Schärfe der Mittelschneide *m* liegt an zwei Stellen auf einem Messinglager, das auf einer vertikalen Messingsäule *M* befestigt ist. Letztere ist auf ein mit zwei Stellschrauben versehenes Tischchen *T* aufgelöthet. An die beiden

Wage in diesem Zustande zu erhalten war es nöthig, sie nach längerem Gebrauch sorgfältig zu putzen.

»Das zu untersuchende Glas wurde angewandt in Form dünnwandiger, ungefähr 0,4 g schwerer Ballons von etwas über 2 cm Durchmesser. Die Ballons waren unten mit einer kreisförmigen, etwa 5 mm weiten Oeffnung versehen, so dass der Wasserdampf auch zu der inneren Oberfläche Zutritt hatte, oben war ein Häkchen aus Glas zum Aufhängen angeschmolzen.

»Auf der einen Seite der Wage (Fig. 407) wurde das den Platindraht enthaltende, auf der anderen Seite das leere Glasröhrchen und der zu untersuchende Ballon aufgehängt; das Gewicht des letzteren war immer nahe gleich dem Gewicht des eingeschmolzenen Platindrahtes; die feinere Regulirung der Einstellung der Wage geschah durch Stückchen dünnen Platindrahtes, dessen Absorption unmerklich ist.

»Es wurde nun die Glocke G und die dazu gehörigen Theile $ABCD$ (Fig. 408) aufgesetzt und evacuirt; dabei waren H_0 und H_1 immer geöffnet, H_2 nur wenn nöthig, um die Phosphorsäure zu schonen. Indem der Auftrieb der Luft dabei von dem Glasballon fortgenommen wurde, änderte sich die Einstellung der Wage. Nach dem Evacuiren wurden H_0 und H_2 geschlossen, H_1 offen gelassen und gewartet, bis die Wage eine unveränderliche Einstellung angenommen hatte.

»Dann wurde durch den Aether des Gefäßes F mittelst der Wasserluftpumpe ein Luftstrom hindurchgeführt und dieser mittelst eines Quetschhahns so regulirt, dass der Aether eine constante Temperatur zeigte. Man schloss H_1 und öffnete H_2; in einigen Sekunden stellte sich jetzt der der Aethertemperatur entsprechende Dampfdruck über dem Wasser im Versuchsraum her. Der Stand der Wage änderte sich, und man las denselben erst von Minute zu Minute, dann von 5 zu 5 Minuten ab. War die Beobachtung über die Wasseraufnahme vollendet, so schloss man H_2 und öffnete H_1; in einigen Sekunden sank der Dampfdruck auf Null herab, in einer Zeit, kleiner als eine Minute, war der Wasserbeschlag verschwunden und hatte die Wage genau ihre frühere Einstellung wieder angenommen.«

Ihmori (1887) hat später die Wage noch verbessert durch Beseitigung des Siegellacks, von welchem festgestellt wurde, dass es selbst ziemlich beträchtliche Mengen von Wasser aufzunehmen vermag. Als zweckmäßigste Materialien für die Lager und Pfannen erwiesen sich Platin, respektive Bergkrystall. Die Empfindlichkeit konnte bei einer Belastung von 0,5 g bis zu 200 Skalentheilen pro Decimilligramm getrieben werden. Es ergab sich:

»1) Mit Schellackfirniss überzogenes Metall nimmt viel Wasser auf, die Beendigung der Absorption wurde nicht abgewartet.

»2) Auf »blanken« Metallen wird nur wenig Wasser niedergeschlagen.
»3) Oxydirte Metalloberflächen nehmen verhältnismäßig viel Wasser auf. Dasselbe wird übrigens in trockenem Raum nur zum Theil wieder abgegeben.«

Starke Wasseraufnahme zeigte sich bei Achat, dagegen nur verschwindend kleine bei durch Glühen gereinigtem Platinblech. Die Dicke der Wasserschicht auf letzterem, wenn eine solche überhaupt existirte, konnte nicht über $^1/_5$ Milliontelmillimeter betragen.

Von großem Einfluss zeigte sich die Reinheit der Substanzen. So vermochten selbst Platin und Bergkrystall Wasser anzuziehen, wenn sie nicht mit aller Sorgfalt gereinigt worden waren.

Bei Jenenser Glas zeigte sich eine fast ebenso große Adsorptionsfähigkeit, wie bei gewöhnlichem Glas. Durch Auskochen in destillirtem Wasser wurde sie beträchtlich verringert.

Kayser (1888) beobachtete, dass die Adsorption von Feuchtigkeit durch unsichtbaren, in der Luft schwebenden Staub auch eine merkliche Fehlerquelle bei Bestimmung des Spannungscoefficienten bildet.

Diesen Versuchen zufolge scheint also die relativ sehr starke Adsorption des Wasserdampfes durch Glasflächen eine Folge der hygroskopischen Eigenschaft frischen Glases zu sein, ähnlich wie z. B. wasserfreie Phosphorsäure Wasserdampf condensirt, indem die entstehende Lösung geringeren Dampfdruck besitzt als das reine Wasser, und sie ist nur deshalb beschränkt, weil bei der Lösung eine kieselsäurereiche Schicht übrig bleibt, welche die darunter befindliche Schicht schützt.

Dass Wasser in der That eine auflösende Wirkung auf Glas hat, wurde schon von Faraday (1830) und Pelouze (1856) erkannt, welche zeigten, dass gepulvertes Glas reinem Wasser eine alkalische Reaktion ertheilt. Emmerling (1869) fand, dass bei längerem Sieden von Wasser in einem Glasballon letzterer zuerst rasch, dann langsam, wenn auch nur unbedeutend an Gewicht verliert. Mylius (1886) constatirte (auf Veranlassung von Warburg), dass 484,8 g gepulvertes Thüringer Glas, 5 Minuten lang mit 400 ccm siedendem Wasser behandelt, 0,3896 g Substanz verlor, nämlich 45,59% SiO_2, 52,56% Na_2O und 1,85% CaO.

Es möge hier auch eine Beobachtung eine Stelle finden, die ich gelegentlich bei einem vor längerer Zeit bezogenen Glassatz eines Polarisationsinstrumentes machte. Derselbe war sehr trüb, fast völlig undurchsichtig geworden. Eine mikroskopische Analyse der einzelnen Platten ergab nun, dass dieselben, sowohl die innersten, wie die in der Nähe der Oberfläche, trotz des die Ränder dicht umfassenden messingenen Rahmens mit feinen wasserhellen Tröpfchen übersäet waren, deren jedes im Allgemeinen einen oder mehrere ausgeschiedene Krystalle enthielt. Durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit hatte sich also eine Lösung

der Glassubstanz gebildet, welche bei feuchter Witterung Wasser anzog, bei trockener theilweise wieder verdunsten ließ und dabei Krystalle absetzte, ähnlich wie z. B. eine Kochsalzlösung in Folge des im Vergleich zu reinem Wasser geringeren Dampfdruckes.

Nach Pawlewski (1882) zersetzt das Wasser das Glas erheblich schon bei 240° selbst bei Zusatz von Alkohol etc.

Sehr eingehend hat sich mit der Veränderung des Glases durch Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur und entsprechend hohem Druck Daubrée beschäftigt. Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse findet sich in seiner Experimentalgeologie*).

Es ergab sich, dass die Wirkung in gleicher Weise an den Theilen des Glases erfolgt, welche in flüssiges Wasser eingetaucht sind, wie auch an denen, die nur dem Dampfe ausgesetzt sind. Die Erhitzung erfolgte in verschraubten oder zugeschweißten eisernen Röhren bei etwa 400°. Es wurde dabei auch nachgewiesen, dass es sich nicht etwa um Fälle gewöhnlicher Entglasung handelte.



Fig. 409. Fig. 410.

Fig. 410 zeigt die Ansicht einer so behandelten Glasröhre, welche sich dabei gekrümmt hat und vielfach aufgerissen ist. Fig. 409 zeigt eine andere Glasröhre, bei welcher sich durch den Prozess deutliche Schichten bildeten, deren dünnste sich wie ein Papierblatt zusammenrollte. Die Fig. 411 zeigt einen Querschnitt des veränderten Glases zwischen gekreuzten Nicols betrachtet. pp und $p'p'$ bedeuten die Schwingungsrichtungen der Nicols, QQ ist eine auf der Innenseite der Glasröhre entstandene Quarzschicht, $c'c'$ sind Theile von Sphärokrystallen.

Aehnliche Beobachtungen hat auch R. Bunsen (1886) gemacht. Er erhitzte Wasser in dickwandigen Glasröhren auf Temperaturen bis zu 550° C. »Wo das Wasser mit der Wandung der Röhre in Berührung gestanden hatte, zeigten sich Veränderungen der eingreifendsten Art: die Glaswand war bis zu mehr als einem Drittel ihrer Dicke in eine glasharte, weiße, porzellanartige Masse verwandelt und der innere Hohlraum der Röhre bis auf ein Zehntel seines ursprünglichen Durchmessers verringert.«

*) Deutsch von A. Gurlt. Braunschweig 1880, pag. 119 u. ff.

Wenn nun auch diese Versuche deutlich zeigen, dass eine partielle Lösung des Glases unter gleichzeitiger chemischer Veränderung stattfindet, so bleibt doch die Möglichkeit, dass auch, wenn eine solche Lösung nicht einträte, eine Verdichtung des Wasserdampfes stattfände. Die



Fig. 411.

Versuche von Warburg und Ihmori bei anderen Substanzen als Glas sprechen indess nicht dafür und so ist zu vermuthen, dass auch in den übrigen Fällen scheinbarer Adsorption die Ursache eine ähnliche sein wird.

van Bemmelen (1878) beobachtete z. B., dass staubig trockene Kieselsäure über Schwefelsäure bis zu 6,1 % Wasser verliert, bei 140°

getrocknet bis zu 4,5 %. Beim Stehen in feuchter Luft nimmt sie bis zu 56° der abgegebenen Feuchtigkeit wieder auf, besitzt also scheinbar Adsorptionsvermögen. Dass es sich indes höchst wahrscheinlich um eine chemische Bindung des Wassers handelt, geht daraus hervor, dass durch Glühen die Fähigkeit der Wasseraufnahme völlig verloren geht.

Müller-Erzbach (1885) setzte Thonerde den Dämpfen von Wasser oder Schwefelkohlenstoff aus und fand, dass dieselben in solcher Menge adsorbirt werden, dass die Höhe der adsorbirten Schicht bei Wasser 0,0015 mm, bei Schwefelkohlenstoff 0,0017 mm beträgt. Dass der adsorbirte Schwefelkohlenstoff nicht etwa chemisch gebunden ist, wurde daraus gefolgert, dass sich derselbe beim Einbringen der damit beladenen Thonerde in Wasser in Form von Tröpfchen abschied. Wurde das Pulver zuerst Schwefelkohlenstoffdämpfen und alsdann, vor völliger Sättigung, Wasserdämpfen ausgesetzt, so bildete sich, wie aus der Größe der Dampfspannung nachgewiesen werden konnte, auch eine Wasserhaut, wie zu erwarten, um so weniger, je mehr Schwefelkohlenstoff bereits verdichtet war. Ob hierbei sich das Wasser neben, oder wie Müller-Erzbach vermuthet, über den Schwefelkohlenstoff lagert, lässt sich wohl nicht entscheiden.

Sehr häufig beobachtet man hygroskopische Eigenschaften bei chemischen Niederschlägen. Erdmann (1860) beobachtete solche namentlich bei Eisenoxyd. Früher hielt man Kupferoxyd für sehr hygroskopisch, nach Erdmann besitzt es die Eigenschaft indess (wenn stark geglüht) noch weniger als chromsaures Blei und Bleioxyd.

Auch die Erscheinung der verkittenden Wirkung des sogenannten Bruchwassers mag vielleicht auf Spuren von Löslichkeit verschiedener Mineralien in Wasser beruhen. Kuhlmann (1860) bemerkt hierüber:

»Die meisten der mineralischen Substanzen sind frisch aus der Erde genommen bei weitem nicht so hart, als wenn sie längere Zeit an der Luft gelegen haben. Man nennt Bruchwasser das zwischen den Molekülen befindliche Wasser, dessen successiver Verlust das Erhärten an der Luft der zum Bauen dienenden Materialien erklärt. — Die geringere Härte nach dem Brechen zeigen namentlich gewisse kieselhaltige Steine z. B. die Mühlsteine; bei den Kalksteinen ist diese Eigenschaft ganz gewöhnlich, so biegen sich z. B. die aus gewissen Marmorarten geschnittenen Platten, wenn sie nicht auf Unterlagen an der Luft austrocknen. ...

»Der Schwerspath findet sich in Steinbrüchen häufig im Zustande eines aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Teiges, welcher so lange weich bleibt, als die krystallinischen Moleküle noch zu weit von einander liegen, und das bloße Umrühren mit Wasser genügt, um dieselben darin völlig zu vertheilen. Wird dieser Schwerspath ziemlich feuchter Luft ausgesetzt, so dass die Verdunstung des eingeschlossenen

Wassers nur sehr langsam vor sich geht, so wird er bedeutend härter, so dass ich glaube, die krystallinischen Moleküle äußern ein Bestreben, sich in symmetrischer Ordnung aneinander zu lagern, in Folge dessen die ganze Masse ein deutlicheres krystallinisches Ansehen annimmt; dies würde nicht stattfinden, wenn das Trocknen sehr rasch ginge und die krystallinischen Moleküle nicht die nöthige Zeit haben würden, während der durch das Verdunsten des eingeschlossenen Wassers bewirkten Annäherung, sich zu bewegen.«

Dass in der That manche scheinbar unangreifbare krystallisirte Körper durch reines Wasser oberflächlich verändert werden können, zeigen die Versuche von Daubrée (1867) bei Feldspath. Stücke von Orthoklasfeldspath, welche keine Spur einer beginnenden Zersetzung zeigten, wurden mit Wasser in rotirende Trommeln aus Sandstein oder Eisen gebracht, so dass gegenseitige Abreibung eintrat und schließlich ein äußerst feiner Schlamm entstand. Nach 192 Stunden, was einem Wege von 460 km entspricht, hatten 3 kg ursprünglicher Substanz in 5 Liter Wasser 2,720 kg Schlamm gebildet und die Analyse des Wassers ergab, dass dasselbe nicht weniger als 12,60 g Kali aufgenommen hatte. Dabei wurde durch Controlversuche festgestellt, dass dieses Kali aus dem Feldspath und nicht etwa aus dem Sandstein der Trommel aufgelöst war.

Während die adsorbirte Feuchtigkeitsschicht auf Glas nur sehr geringe Dicke besitzt, selbst wenn die feuchte Luft sehr lange auf das Glas einwirken konnte, insofern durch die unlösliche Kieselsäure das Glas gegen fortgesetzte Auflösung geschützt wird, kann bei vollkommen wasserlöslichen, sogenannten hygroskopischen Substanzen nach und nach völlige Lösung eintreten, wie z. B. bei Chlorcalcium oder wasserfreier Phosphorsäure, deren Verwerthung für Exsiccatoren bekannt ist.

Quellbare Körper quellen hierbei nach und nach durch ihre ganze Masse auf, wobei man, falls die Erscheinung als chemische Verbindung aufgefasst wird, annehmen müsste, dass die Feuchtigkeit eine sehr dünne Schicht auf der Oberfläche bildet und in dem Maße, wie die oberflächlichen Theile in Hydrat verwandelt werden, sich mit großer Kraft in die capillaren unsichtbaren Spalten zwischen den einzelnen Hydratpartikelchen hineinzieht.

Bekannt ist die außerordentlich hohe Empfindlichkeit von Gelatinefolien und verschiedenen organischen Häuten gegen Luftfeuchtigkeit, auf welcher die Verwerthung derselben zu Metallspiralhygroskopen beruht. Eine Seite der Gelatineplatte ist nämlich durch Bedeckung mit einer leicht federnden Metallplatte geschützt und das System spiralig aufgerollt. Die Feuchtigkeit hat nur zur freien Gelatineseite Zutritt und somit muss, je nach dem größern oder geringern Gehalte der Luft an solcher, ein Auf- oder Zusammenrollen der Spirale eintreten. Ein Gelatinestäbchen

in das Edison'sche Mikrotasimeter eingeklemmt, verursacht schon beim Annähern der Hand eine erhebliche Verstärkung des Stromes. Entfettete Haare sind die geeignetste Substanz für Hygrometer. Das Werfen des Holzes*) gehört ebenfalls zum Theil hierher, ist aber auch zum Theil durch Gehalt an hygroskopischen Salzen bedingt, die durch Behandeln mit sehr heißem Wasser ausgelaugt werden können.

Besonders deutlich zeigen sich nach den früher (I. pag. 551) besprochenen Untersuchungen von A. F. W. Schimper die hygroskopischen Eigenschaften bei Krystalloiden von Musa. Es genügt schon die Annäherung

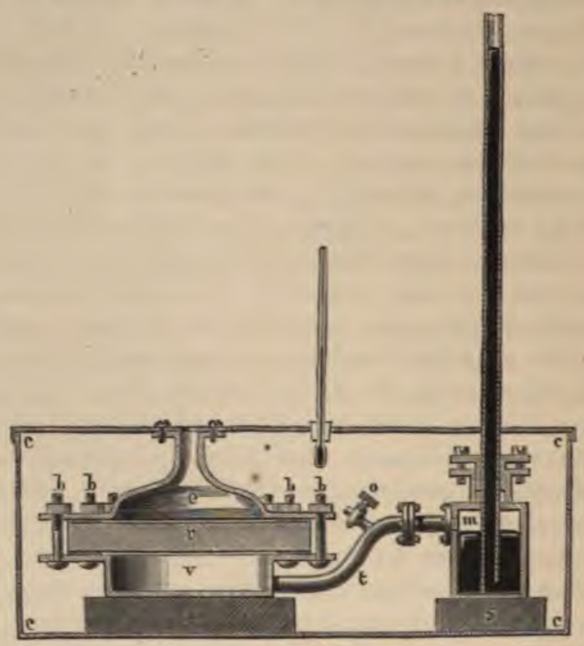


Fig. 412.

eines Wassertropfens, um dieselben zur Quellung zu veranlassen und Doppelbrechung zu erzeugen. »Es ist eine auffallende Erscheinung, wenn man zu einem trockenen Präparate einen Tropfen Wasser hinzufügt, der langsam unter dem Deckgläschen fortschreitet, die Krystalloide in dem durch die Quarzplatte hergestellten rothen oder violetten Gesichtsfelde nacheinander in lebhaften Farben aufleuchten zu sehen, lange bevor sie mit dem Wasser in Berührung kommen.«

Dafür, dass die Capillarität im Stande ist, die Feuchtigkeit mit großer Kraft in quellbare Körper hineinzuziehen, sprechen die oben (I. pag. 290) behandelten Versuche von Jamin u. A.; ferner ein Experiment von

*) Siehe auch R. Hildebrand, Wiedem. Ann. **34**, 361, 1888.

Daubrée (1861) Fig. 412, aus welchem hervorgeht, dass eine Infiltration von Wasser durch Gesteinsporen selbst bei sehr starkem Gegendrucke erfolgen kann.

Ein Behälter *v*, welcher mit einem Quecksilbermanometer *m* communicirte, wurde durch die Sandsteinplatte *r* abgeschlossen und das Ganze in dem eisernen Kasten *cc* auf etwa 160° erhitzt. Wurde nun durch die Oeffnung des Behälters *e* Wasser eingegossen, so durchdrang dies alsbald die Poren der Sandsteinplatte und verdampfte in den Behälter *v* hinein, wo sich ein an dem Manometer abzulesender Druck von etwa 1,9 Atm. herstellte. Ließ man den Dampf durch den Hahn *o* entweichen und schloss diesen wieder, so stellte sich der Dampfdruck sogleich wieder her.

Nach der Ansicht von Ditte ließen sich die auf S. 83 u. ff. behandelten Adsorptionserscheinungen von Gasen ebenfalls erklären durch die Verflüssigung der Gase in den Poren, wie denn auch Dumas nachgewiesen hat, dass schon feuchte Leinwandstreifen auf ein Gemenge von Luft und Schwefelwasserstoff in ähnlicher Weise einwirken, indem sich, wenn auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, so doch bei gleichzeitiger Erwärmung auf 40°—50° Schwefelsäure bildet.

Gut spiegelnde, polirte Stahltheile rosten nur schwer, rauhe dagegen sehr leicht, worauf Bartoli (1884) aufmerksam macht. Vielleicht beruht dies darauf, dass die Feuchtigkeitsschicht in den Vertiefungen rauher Körper weniger der Verdunstung ausgesetzt ist und somit länger einwirken kann.

8. Mehrfache Sättigungspunkte.

a) Erstarrungstension.

Der Erste, welcher sich mit der Frage der Aenderung der Dampftension bei der Erstarrung beschäftigte, war Regnault: »En résumé, mes expériences prouvent que la passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide ne produit aucun changement appréciable dans la courbe des forces élastiques de son vapeur; cette courbe conserve une parfaite régularité avant et après la transformation.«

Auf Grund der Sätze der mechanischen Wärmetheorie gelangten Kirchhoff (1858), James Thomson (1874) und Sir W. Thomson (1851) zum entgegengesetzten Resultat.

Es ergab sich, dass der Differentialquotient der Spannung des Wasserdampfes nach der Temperatur bei 0° einen Sprung erleidet.

Die Dampfspannungscurven von Wasser und Eis müssen sich also beim Gefrierpunkte schneiden und unterhalb desselben muss die Tension des Wassers größer als die des Eises sein.

Dass beim Schmelzpunkt selbst die Tensionen gleich groß werden, ist schon daraus ersichtlich, dass, wenn die Gleichheit der Tensionen bei einer anderen Temperatur einträte, ein Perpetuum mobile möglich wäre, analog wie dies früher bei Besprechung der Identität der Temperatur gleicher Löslichkeit mit der Umwandlungstemperatur gezeigt wurde. (Vergl. Bd. I. Seite 681.)

Eine Beobachtung, welche dies bestätigt, machte ich bereits vor längerer Zeit. In der Abhandlung über physikalische Isomerie (1877) findet sich darüber folgende Stelle, bei welcher ich nur das Wort Molekül dem hier befolgten Princip entsprechend unterdrücke:

»In der Nähe des Schmelzpunktes einer Substanz ändert sich die Dampftension derselben stetig. Würde der Dampf der flüssigen Modifikation nur diese selbst gelöst enthalten und der der festen nur feste, so wäre dies nicht möglich. Es folgt also, was sich eigentlich schon voraus vermuthen lässt (nach Analogie des beim Schmelzen Gesagten), dass in der Nähe des Schmelzpunktes der Dampf der Substanz sowohl feste, wie flüssige Modifikation gelöst enthalten muss, deren Mengenverhältnis durch die Temperatur bestimmt wird, ganz ähnlich wie das zweier in Lösung befindlicher fester Modifikationen. Unterhalb des Schmelzpunkts kann sich deshalb aus einem solchen Dampfe sowohl der feste wie der flüssige (überschmolzene) Körper ausscheiden, ersterer in Form von Krystallen, letzterer in Tropfen- (nicht Bläschen-) Form, wofern nämlich die Lösung in Bezug auf beide übersättigt ist. Dies wird im Hofe der Krystalle, ganz ähnlich wie in dem citirten Falle, im Allgemeinen nicht mehr stattfinden. Dort wird nur noch die feste Modifikation den Sättigungsgrad überschreiten, aber nicht mehr die flüssige, da ja unterhalb des Gefrierpunktes die Menge der flüssigen Modifikation geringer sein wird, als die der festen. Befinden sich also vor einem wachsenden Krystall Tropfen des condensirten Gases, so werden sich diese vor dem Krystall auflösen müssen. Ist das Gas gemischt mit einem indifferenten Gase, so hat dies, wie ohne Weiteres zu übersehen, auf das Wesentliche des Vorganges keinen Einfluss.

»Sehr schön lässt sich die Erscheinung manchmal an gefrorenen Fensterscheiben beobachten, wenn mitten unter den Tröpfchen condensirten Wassers sich ein Eiskrystall bildet. Dieser ist dann (wenn die Tröpfchen hinreichend klein sind) regelmäßig von einem ziemlich breiten Hofe umgeben, und in dem Maße, als er weiterwächst, verschwinden vor ihm die Flüssigkeitstropfen.

»Leichter lässt sich der Versuch mit Nitrophenol wiederholen, indem man etwas von der Substanz auf einen Objektträger bringt, in kleiner Entfernung darüber einen zweiten erwärmten Objektträger befestigt und nun den ersten erhitzt. Es condensirt sich alsdann auf dem zweiten

der Dampf anfänglich in Tropfenform, allmählich aber, beim Sinken der Temperatur, bilden sich Krystalle, welche sich bald mit einem Hof umgeben, der dadurch entsteht, dass die in ihrer nächsten Umgebung befindlichen Tröpfchen verdampfen.«

Eine andere hierher gehörige Beobachtung machte ich (1880) bei der Sublimation von Diphenylnaphtylmethan.

»Ist die condensirende Platte mit feinen Kryställchen bedeckt und wird alsdann über den Schmelzpunkt erhitzt, so verwandeln sich diese Kryställchen in kleine Tröpfchen. Kühlt sich die Platte wieder ab, so erstarren diese amorph und es bilden sich neben ihnen wieder Krystalle; hält man nun die Temperatur fernerhin in der Nähe des Schmelzpunktes, so verdunsten die Tröpfchen allmählich, während die Kryställchen auf deren Kosten weiterwachsen, so dass sich um diese ein tröpfchenfreier Raum bildet. Bei ein und derselben Temperatur und demselben Druck kann also gleichzeitig eine Substanz als Flüssigkeit verdunsten, als fester Körper dagegen sich condensiren.«

Würde eines der überkühlten Tröpfchen von dem wachsenden Krystalle erreicht, so würde dieser sofort in dasselbe hineinwachsen. So könnten ähnliche Aggregationen entstehen, wie die in Bd. I. S. 729 besprochenen.

Aitken (1888) macht darauf aufmerksam, dass auch die Bildung von Rauhreif darauf beruht, dass Wassertröpfchen von Eiskrystallen aufgezehrt werden. Solcher Reif bildet sich nur in sehr dickem Nebel und lange Eiskrystalle bilden sich insbesondere an den der Windrichtung zugekehrten Kanten aus, da hier am meisten Dunsttröpfchen zugeführt werden. Gewöhnlich bildet sich der Reif in der Nacht aus und morgens verschwindet dann der Nebel, so dass man nur noch die massigen Eisvegetationen vorfindet, welche ganz unbegreiflich erscheinen, wenn man sie als Niederschläge aus der klaren Morgenluft deuten wollte.

Hiermit stimmen auch die Beobachtungen von Assmann (1885), welcher die Dunstkörperchen eines Rauhreif absetzenden Nebels mikroskopisch untersuchte und dieselben bei einer Temperatur von — 10° vollkommen flüssig fand. Einzelne erstarrten beim Auffallen auf den Objektträger zu glashellen Eiskügelchen.

H. Hertz (1882) zeigt, dass man die Spannkraft des Dampfes über überkaltetem Wasser mittelst der thermodynamischen Sätze bestimmen könne und Ramsay und Sydney Young (1884) bestimmten theils nach der barometrischen Methode, theils durch Messung der Temperaturerniedrigung bei der Verflüchtigung unter verschiedenen Drucken (wobei der Druck jeweils gleich der der erniedrigten Temperatur entsprechenden Dampftension war) die Dampfspannung verschiedener Körper im festen und flüssigen Zustande. Es ergab sich in Uebereinstimmung mit der Theorie, dass bei Kampher, Benzol und insbesondere Essigsäure das

Gefälle der Dampftension vor und hinter dem Schmelzpunkt ein erheblich verschiedenes war.

In einer späteren Arbeit (1886) zeigen Ramsay und Young, dass auch bei Brom und Jod die Dampfspannungscurven für den festen und flüssigen Zustand verschieden sind. Einfach Chlorjod lieferte wegen gleichzeitiger Zersetzung keine regelmäßigen Resultate.

W. Fischer (1886) findet ebenso:

»1) Die Curve der Dampfdrucke über Eis ist nicht identisch mit der Curve der Dampfdrucke über Wasser. Die erstere liegt durchweg tiefer als die zweite.

2) Die Curve der Dampfdrucke über Eis trifft auf die Curve der Dampfdrucke über Wasser im Schmelzpunkt des Eises. Es besitzt also der gesättigte Dampf über Eis von 0° C. dieselbe Tension, wie über Wasser von 0° C.

3) Die Differentialquotienten des Dampfdrucks nach der Temperatur ergeben für den Schmelzpunkt des Eises eine Differenz von 0,0465 (vgl. 0,044 von Kirchhoff berechnet).

4) Die Curve der Dampfdrucke über festem Benzol ist nicht identisch mit der Curve der Dampfdrucke über flüssigem Benzol. Erstere liegt durchweg tiefer als letztere.

5) Beide Curven besitzen keinen gemeinschaftlichen Punkt, treffen einander also nicht im Schmelzpunkt, der bei + 5,3° C. liegt. Es hat also der gesättigte Benzoldampf über festem Benzol eine andere Tension, als der gesättigte Dampf über flüssigem Benzol bei 5,3° C.; die Tensionsdifferenz ist 0,44 mm.«

Gegen die letzteren beiden Sätze erhebt R. v. Helmholtz (1886) wohl mit Recht Einspruch. Er glaubt, dass diese Schlüsse durch eine ungenaue Bestimmung des Schmelzpunktes von Benzol bedingt sind, welchen Fischer = 5,3° C. gefunden hatte.

»Benutzt man umgekehrt die Spannungscurven Herrn Fischer's zur ungefähren Schmelzpunktsberechnung, d. h. sucht man ihren Schnittpunkt, so erhält man 6,45°, welche Temperatur allerdings um einen ganzen Grad höher ist, als die von Herrn Fischer bestimmte.«

Ramsay und Young (1887) erklären die Abweichung, welche Fischer gefunden hatte, durch eine nicht hinreichend genaue Interpolation der Beobachtungen. Bei Anwendung einer anderen Interpolationsformel ergiebt sich Uebereinstimmung. Auch Koláček (1886) findet, dass die Berechnungen in der That mit den Beobachtungen von W. Fischer (1886) in Einklang stehen.

Wird eine feste verdampfbare Substanz in einem geschlossenen Gefäße sehr stark erhitzt, so kann es vorkommen, dass die Temperatur den Umwandlungspunkt in eine allotrope Modifikation überschreitet oder

schließlich selbst den Schmelzpunkt, während beim Erhitzen an freier Luft oder im Vacuum dies nicht möglich ist, indem durch den Verdampfungsprozess so viel Wärme gebunden wird, dass es überhaupt unmöglich ist, die Umwandlungstemperatur oder den Schmelzpunkt zu erreichen. So ist es z. B. unmöglich, ein Stück Eis, welches in einem Gefäße aufgehängt ist, aus dem aller gebildete Dampf durch eine kräftig wirkende Luftpumpe abgesogen wird, etwa durch Eintauchen des Gefäßes in heißes Wasser oder dergleichen so weit zu erwärmen, dass die Temperatur den Schmelzpunkt erreicht. Da es nun etwas Auffallendes hat, dass ein ringsum von siedendem Wasser umgebener Körper nicht 0° erreichen solle, glaubte Carnelly, dass sich das Eis über 0° erhitzen lasse, was aber widerlegt wurde.

Versucht man durch sehr rasche Wärmezufuhr die Temperatur doch in die Höhe zu treiben, so wird, wie ich schon früher*) bemerkte, nur die Verdampfung um so lebhafter und es erscheint fraglich, ob wir ein Mittel besitzen, mittelst dessen so rasche Wärmezufuhr möglich ist, dass die Wirkung der äußerst raschen Verdampfung im Vacuum compensirt wird. Erfolgt die Erhitzung an freier Luft, so ist in Folge der geringeren Umwandlung eine derartige Temperatursteigerung fast immer möglich, und wir können selbst solche Substanzen, die scheinbar stets direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergehen, dadurch wenigstens für einen Moment in die flüssige Modifikation verwandeln, indem wir sie mit einem intensiv weißglühenden Drahte berühren.

Es versteht sich von selbst, dass bei festen Körpern ein »Sieden« unmöglich ist, d. h. dass der Dampf sich immer nur an der Oberfläche bilden kann; denn würde solcher an einem Punkte im Innern entstehen, so würde alsbald der Druck so sehr anwachsen, dass die weitere Bildung gehemmt wäre.

V. v. Richter (1886) zeigt, dass der Druck, unterhalb dessen ein fester Körper direkt in den gasförmigen Körper übergeht, welchen Carnelly den »kritischen Druck« genannt hatte, nichts anderes ist, als der Dampfdruck beim Schmelzpunkt. Jedem Drucke entspricht eine bestimmte Temperatur, über welche der Körper nicht erhitzt werden kann. So z. B. wurde gefunden

$HgCl_2$	Dampfspannung	20	130	250	370	420 mm
	Temperatur	200	240	265	270	288°,
J	Dampfspannung	20	30	75	90 mm	
	Temperatur	85	90	110	114°.	

*) O. L., Zeitschr. f. Kryst. **1**, 120, 1877.

b) Transformationstension.

An die Fälle, bei welchen sich feste und flüssige Modifikation als physikalisch isomere Modifikationen betrachten lassen, schließen sich unmittelbar diejenigen an, bei welchen es sich muthmaßlich um chemische Isomerie handelt. Dahin gehören:

1) Phosphor. — Die labile leicht schmelzbare Modifikation ist der gewöhnliche gelbe Phosphor, die stabile der von Schrötter entdeckte weit schwerer schmelzbare, dichtere und in CS_2 unlösliche rothe Phosphor, mit welchem wahrscheinlich auch der schwarze, metallisch glänzende identisch ist. Der rothe wird erhalten durch Erstarrung des Schmelzflusses in hoher Temperatur oder durch Erhitzen des aus der labilen Modifikation entstehenden gelben Schmelzflusses, der schwarze durch Krystallisation der Lösung in Blei (Hittorf). Nach Analogie anderer Fälle, in welchen die krystallisirte labile Modifikation durch Schmelzen und rasches Abkühlen aus der stabilen erhalten werden kann, sollte man denken, dass die gelbe Schmelze durch Ueberkühlung des Schmelzflusses der rothen Modifikation erhalten werden könnte, es ist dies indess nicht möglich. Aus dem Dampf kann durch Condensation je nach den Umständen sowohl die eine wie die andere Modifikation entstehen.

Die beiden Modifikationen zeigen auch hinsichtlich der Intensität, mit welcher sie von verschiedenen Reagentien angegriffen werden, Unterschiede, woraus man auf chemische Verschiedenheit (chemische Isomerie) hat schließen wollen, doch hat dieser Schluss deshalb wenig Beifall gefunden, da die Produkte der Einwirkung bei beiden Modifikationen dieselben sind. Eine derartige Verschiedenheit zeigt sich z. B. nach Merz und Weith (1873), wenn man Phosphor auf Brom wirft, welches sich in einem Reagensgläschen befindet. Gelber Phosphor wird dabei unter lebhafter Detonation brennend fortgeschleudert, rother dagegen entzündet sich ohne Explosion und brennt ruhig ab.

Merkwürdig und noch unaufgeklärt ist, dass nach den Beobachtungen von Troost und Hautefeuille (1874) die rothe Modifikation selbst wieder in verschiedenen Modifikationen erhalten werden soll. So hat dieselbe bei 265° dargestellt glasigen Bruch und schöne rothe Farbe, bei 440° ist der Bruch körnig, die Farbe orange, über 500° wird ein compakteres grauviolettes Produkt erhalten, über 580° bereiteter zeigt muschligen Bruch, Spuren von Schmelzung und Krystallisation. Die spezifischen Gewichte (bei 0°) dieser verschiedenen Varietäten sind beziehungsweise: 2,148; 2,19; 2,293; 2,34. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die in niederer Temperatur gewonnenen Produkte schwammige, mit äußerst feinen Poren durchsetzte Massen sind und nur scheinbar homogene

Körper darstellen, wie auch aus dem Mangel krystallinischer Struktur zu schließen ist. Dass pulverisirte Körper häufig andere Farbe zeigen, als der gleiche Stoff in kompaktem Zustand, ist bekannt. Hierdurch könnte sich also wohl auch die Farbenverschiedenheit erklären.

Die ersten eingehenden Versuche über die beiden Modifikationen des Phosphors verdankt man Hittorf (1865). Er kam zu dem merkwürdigen Resultate, dass die Dampfdichte derselben verschieden sei, was auf verschiedene Spannkraft der Dämpfe hinweist. Bei rascher Abkühlung condensirte sich der Dampf stets in der gelben Modifikation.

Lemoine (1871) beobachtete, dass bei gleichbleibendem Volum die Transformation rascher stattfand, wenn die Masse des rothen Phosphors vergrößert wurde, schließlich aber schien Gleichgewicht zwischen den beiden Modifikationen einzutreten, die Umwandlung des gelben in den rothen Phosphors war also keine vollständige, sondern ein gewisser Procentsatz des gelben Phosphors blieb stets übrig. Bei der Ueberführung von rothem Phosphor in gelben schien indess das Gleichgewicht nur ein vorübergehendes zu sein, denn bei fortgesetztem Erhitzen wurde die Menge des bereits gebildeten gelben Phosphors wieder kleiner. Lemoine glaubte dies durch eine Oberflächenveränderung des rothen Phosphors erklären zu können, doch dürften eher Unvollkommenheiten der Versuche Ursache sein. Die Umwandlung soll ferner eine totale werden, wenn man den Phosphor nicht einfach in einem geschlossenen Gefäße erhitzt, sondern zwei Gefäße, von welchen nur das eine erhitzt, das andere kalt gehalten wird, verbindet. Der Phosphor verdampft in dem einen Gefäße und schlägt sich in dem andern in der andern Modifikation nieder, doch ist der Umwandlungsprozess auf diesem Wege ein bedeutend langsamerer. Auch bei nur einem Gefäße kann rother Phosphor vollständig umgewandelt werden, wenn man gleichzeitig Kupferspähne einbringt, mit welchen sich der gebildete Phosphordampf verbinden kann. Im Gegensatz zu den Resultaten Hittorf's fand Lemoine die Dampfdichte der beiden Modifikationen gleich groß und versucht auch die Differenzen aufzuklären.

Mehr Licht wurde in diese Verhältnisse gebracht durch die folgenden Arbeiten von Troost und Hautefeuille (1868, 1873 und 1874). Wird gelber Phosphor in einem geschlossenen Gefäße erhitzt, so stellt sich zunächst die der betreffenden Temperatur entsprechende Maximaltension des Dampfes ein. Ganz allmählich beginnt nun aber die Umwandlung des Dampfes in die rothe Modifikation, welche sich niederschlägt, so dass ein beständiges Destilliren stattfindet, und somit der Druck niedriger wird als im Gleichgewichtszustande. Den so erzielten minimalen Druck nennen Troost und Hautefeuille Transformationstension.

Steigt die Temperatur über 520°, so tritt die Umwandlung so rasch

ein, dass die Maximaltension nicht mehr vollständig erreicht wird. Immerhin stellt sich anfänglich eine höhere Tension ein, die erst allmählich, wenn die Umwandlung in vollen Gang gekommen ist, auf ein constantes Minimum, die der betreffenden Temperatur entsprechende Transformationstension herabsinkt.

Uebersteigt die Temperatur 550°, so erfolgt die Umwandlung von Anfang an so rapid, dass es nicht mehr möglich ist im ersten Momente eine höhere Tension zu erhalten, es stellt sich eine ganz constante Transformationsspannung ein, welche erheblich niedriger ist als die zu erwartende maximale Tension des unveränderten gelben Phosphors.

Eigenthümlich ist der Fall, wenn ein Gefäß, z. B. eine zugeschmolzene Glasröhre welche gelben Phosphor enthält, derart erhitzt wird, dass am einen Ende die Temperatur 440° beträgt, am andern 487°. Man sollte erwarten, dass sich ein constanter der niedrigeren Temperatur 440° entsprechender Sättigungsdruck herstellen würde. Thatsächlich findet dies jedoch nicht statt, sondern es tritt eine continuirliche Destillation des Phosphors nach dem heißeren Ende ein. Dort verwandelt sich nämlich der Dampf in rothen Phosphor und in Folge dessen erniedrigt sich daselbst die Tension unter den der Temperatur 440° entsprechenden Sättigungsdruck. Der Dampf muss also in continuirliche Strömung gerathen wie bei einer Destillation, fortwährend wird am kälteren Ende neuer gebildet, bis aller gelbe Phosphor daselbst verschwunden ist und sich in Form von rothem Phosphor am heißen Ende angelagert hat.

2) Cyansäure. — Befinden sich (nach Wöhler) in einem Gefäße zugleich flüssige Cyansäure und festes Cyamelid, so verdampft erstere, der Dampf condensirt sich indess sofort wieder als Cyamelid und so wandelt sich nach und nach alle Cyansäure in Cyamelid um. Der Prozess findet auch (bei 0°) von selbst statt, wenn auch anfänglich kein Cyamelid eingebracht wurde. Da das Cyamelid bei 0° keine merkliche Dampfspannung besitzt, so stellt sich nach und nach in dem Gefäße ein sehr vollkommenes Vacuum her.

3) Schwefel. — Ein Körper, welcher sehr leicht in überschmolzenen Tröpfchen sublimirt, ist der Schwefel. Diese Sublimation, die ja im Großen bei der Darstellung der Schwefelblumen Anwendung findet, liefert auch unter Umständen unlöslichen Schwefel, der in der That auch einen Theil der Schwefelblumen ausmacht. Derselbe hat zu eigenthümlichen Auffassungen des Condensationsvorganges Anlass gegeben, welche besonders bei den diesbezüglichen Untersuchungen von Brame (1853) zum Ausdruck kommen. Es ist die alte Theorie der embryonalen Krystalle, der Krystalloide und des Bläschenzustandes, der an die organischen Zellbildungen erinnern soll. Die Beobachtungen ergaben zunächst als allgemeines Resulat, dass ebenso wie bei andern Körpern die Tröpfchen

um so größer werden je höher die Temperatur, bei welcher die Condensation stattfindet.

Bei Temperaturen unter 110° bis 130° bildeten sich nur Kügelchen und oktaedrische Kryställchen, letztere stets erheblich größer als die Kügelchen. Von 130° bis 150° und 180° erschienen zwischen den einzelnen Kügelchen Anhäufungen von noch kleineren. Bei 200° bildeten sich nur noch bei der Condensation an heißen Körpern Krystalle, nicht an kalten. Die Kügelchen nehmen bereits die Eigenschaften des plastischen Schwefels an. Sie bestehen aus einer dünnen Hülle, die mit flüssigem Inhalt gefüllt ist. Zerreißt man die Hülle, so tritt der Gehalt heraus und die Hülle selbst legt sich in Falten zusammen. Brame nennt diese Körperchen deshalb »Schläuche« (utricules). Außer diesen glaubt er auch noch hohle Bläschen (vésicules) beobachtet zu haben, die kurz nach ihrer Entstehung wieder verschwinden. Die »Schläuche« verhalten sich ganz wie plastischer Schwefel und werden nach einiger Zeit krystallinisch. Das Innere scheint früher zu krystallisiren als die Haut und letztere die Erregung der Krystallisation durch Berühren des Schlauches mit einem fertigen Krystall zu hindern.

c) Verwitterungstension.

Aehnliches wie für die Verdampfung gilt auch für die Dissociation fester Körper. Manche wasserhaltige Salze z. B. verwittern beim längeren Liegen an der Luft oder im Vacuum, so dass niemals eine Spur Flüssigkeit sichtbar ist, sondern anscheinend direktes Zerfallen in einen festen und einen gasförmigen Körper, das wasserfreie Salz und Wasserdampf, stattfindet. Lässt man aber die Zersetzung bei genügend hohem Drucke sich vollziehen, so scheint das krystallwasserhaltige Salz zu schmelzen, indem es in wasserfreies Salz und flüssiges Wasser zerfällt.

Vielfache Versuche hat man in dieser Hinsicht beim kohlensauren Kalk ausgeführt, welcher bekanntlich unter gewöhnlichem Druck in festen Aetzkalk und gasförmige Kohlensäure zerfällt.

Nach Hall und Buchholz soll dagegen bei genügend hohem Druck Schmelzung eintreten und beim Wiedererkalten Erstarrung in rhomboedrischen Formen, wodurch man zu der Ansicht geleitet wurde, der Marmor, welcher ein krystallinisch metamorphosirtes Sedimentgestein darstellt, sei im Laufe der Zeit einmal unter hohem Drucke geschmolzen gewesen. G. Rose fand bei Wiederholung der Versuche dieselben indess nicht bestätigt, sehr gut gelangen sie dagegen Cailletet mit dem auf Seite 818 Bd. I. Anmerk. beschriebenen Apparate.

Wichmann (1885) erhitzte Kreide in einem durch eine Schraube mit Platindichtung völlig luftdicht abgeschlossenen Eisencylinder in einem

Bade von geschmolzenem Nephelinit vom Katzenbuckel. Dieselbe sinterte zusammen ohne eigentlich zu schmelzen und verwandelte sich in ein Aggregat farbloser Kalkspathkryställchen. Vermuthlich handelt es sich also hier um eine Aufzehrungserscheinung, wie sie auf Seite 662 Bd. I. besprochen wurde.

Aehnliche Betrachtungen lassen sich für das scheinbare Schmelzen krystallwasserhaltiger Salze oder von Gemengen solcher anstellen. Beim Schmelzpunkte müssen die Tensionen von festem Salz und Lösung gleich groß sein. In der That fanden van t'Hoff und van Deventer (1887) bei einem Gemische von Glaubersalz, Magnesiumsulfat und Chlornatrium, dessen Schmelzpunkt bei 15° lag, Gleichheit der beiden Tensionen nahe bei 15°, während darüber das trockene Glaubersalz höhere Tension aufwies, darunter die Lösung. Dasselbe ergab sich für ein Gemisch von Glaubersalz und Magnesiumsulfat allein, dessen Schmelzpunkt bei 26° lag, und auch bei reinem Glaubersalz mit dem Schmelzpunkt 33°.

Roozeboom (1885) bestimmte die Spannungscurven für die Dissociation der Hydrate von SO_2, Cl_2 und Br_2. Da diese Hydrate leicht im überschmolzenen Zustande erhalten werden, so konnte hier die Spannungscurve der Flüssigkeit bis über die Erstarrungstemperatur hinaus fortgesetzt werden. Wie es die Theorie verlangt, war stets die Tension über dem erstarrten Körper größer, als die über dem flüssigen. Ein anderer ausgezeichneter Punkt (Wendepunkt) in der Spannkraftscurve trat da ein, wo der gasförmige Körper in Folge des hohen Druckes nicht mehr als Gas, sondern als Flüssigkeit sich ausschied. Bei Temperaturen über diesem zweiten ausgezeichneten Punkt spaltet sich also der (flüssige) Körper in zwei Flüssigkeiten, die eine vorherrschend Wasser, die andere das Gas enthaltend, bei Temperaturen unter derselben scheidet er dagegen Gas aus. So zerfiel z. B. $SO_2 + 7H_2O$ bei Temperaturen

von — 9,5° bis — 2,6° in Eis und SO_2-Gas,
von — 2,6° - + 12,1° - Wasser und SO_2-Gas,
von + 12,2° - + 17,1° - Wasser und flüssige SO_2.

Für $Cl_2 + 8H_2O$ waren die beiden ausgezeichneten Punkte — 0,24° und + 28,7°, für $Br_2 + 10H_2O$ — 0,3° und + 6,2°. Die entsprechenden Drucke sind für $SO_2 + 7H_2O$ 211 mm und 1770 mm, für $Cl_2 + 8H_2O$ 248 mm und 6 Atmosphären, für $Br_2 + 10H_2O$ 43 mm und 93 mm.

Außer diesen Temperaturpunkten betrachtet Roozeboom noch als ausgezeichneten Punkt denjenigen, bei welchem die Dissociationstension 760 mm beträgt, da bei diesem, wenn der Körper im offenen Gefäß erwärmt wird, Zersetzung unter den gleichen Erscheinungen eintritt, die man bei der Dampfbildung Sieden nennt; ferner denjenigen Punkt, bei welchem das frei werdende Wasser gerade alles frei werdende Gas in sich auflöst. Wird der letztere Punkt früher erreicht als derjenige, bei

welchem sich das Gas als Flüssigkeit ausscheidet, so muss, wie van der Waals zeigte und Roozeboom experimentell gefunden hat, der eigenthümliche Fall eintreten, dass derselben Dissociationstemperatur drei verschiedene Dissociationstensionen entsprechen. So z. B. sind bei $HBr + 2H_2O$ bei — 14° folgende drei Spannungen möglich: 120 mm, 2 Atmosphären und 3 Atmosphären. Mit steigendem Drucke nimmt hier die Dissociationstemperatur erst zu, bis der Punkt erreicht ist, wo das frei werdende Gas gerade vollkommen vom Wasser aufgelöst wird. Von hier an nimmt mit steigendem Drucke die Dissociationstemperatur zunächst ab, dann wieder zu. Der Umkehrpunkt bildet einen neuen ausgezeichneten Punkt der Dissociationscurve.

Le Chatelier (1884) maß die Dissociationstensionen des Chlorhydrats ($Cl_2 + 8H_2O$) sowohl über als unter dem Erstarrungspunkt. Die Curve, durch welche dieselben graphisch dargestellt wurden, zeigte einen scharfen Knick beim Erstarrungspunkte. Von hier an wuchsen die Spannungen erheblich rascher als zuvor, die Curve erhält also eine weit beträchtlichere Steigung. Aus letzterer ließen sich die Dissociationswärmen im flüssigen Zustande und im festen berechnen. Die Differenz derselben entsprach, wie zu erwarten, fast genau der Schmelzwärme des Chlorhydrats.

d) Tension von Lösungen und Gemengen.

Mit dem Verlaufe der Dampfspannungen von Wasser und Eis unterhalb des Gefrierpunktes hängt auch eine allgemein gültige Beziehung zwischen der Gefrierpunktserniedrigung beim Zusatz von Salz zum Wasser und der gleichzeitigen Erniedrigung der Dampfspannung zusammen, welche natürlich allgemein für jeden schmelzbaren Körper gilt.

Versuche über den Einfluss von Salzzusatz und Wasser auf die Dampfspannung sind schon von Faraday (1822), Griffiths (1824), Legrand, Prinsep, Gay-Lussac und später namentlich von v. Babo und Wüllner (1856, 1858 und 1860) ausgeführt worden. Insbesondere erkannte Wüllner, dass die Dampfdruckerniedrigung durch Zusatz von Salz der zugesetzten Salzmenge proportional ist, vorausgesetzt, dass man in einzelnen Fällen die Annahme macht, dass das Salz als krystallwasserhaltiges in Lösung enthalten sei.

Ein ähnliches Gesetz für die Gefrierpunktserniedrigung durch Salzzusatz wurde schon früher von Blagden (1788) und nach ihm von Rüdorff (1861, 1862 und 1871) und von Coppet (1871 und 1872) erkannt.

Beide Gesetze wurden von Guldberg (1870) und ebenso später von Koláček in nahen Zusammenhang gebracht, ein Ergebnis, welches

durch sehr eingehende Untersuchungen von Raoult (1878, 1882 und später) bestätigt wurde.

Beim Gefrierpunkt einer Salzlösung müssen nämlich die Dampfspannungen von Eis und Lösung gleich groß sein, weil bei dieser Temperatur Eis und Salzlösung in stabilem Gleichgewicht neben einander bestehen können. Wären sie nicht gleich groß, so könnte auf dem Wege der Verdampfung entweder das Eis oder die Salzlösung zunehmen und man könnte dann, indem man Eis und Salzlösung nach dieser Zustandsänderung wieder zusammenbringt, dieselbe rückgängig machen, somit ein Perpetuum mobile construiren.

Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit des Zusammenhanges von Gefrierpunkt- und Tensionsverminderung ohne Weiteres, denn die Dampfspannung des Eises nimmt mit abnehmender Temperatur ab, folglich auch die Dampfspannung der Salzlösung beim Gefrierpunkt derselben.

»Man construire,« schreibt Koláček, »nach den Zahlen von Regnault über der Abscissenaxe der Temperaturen die Dampfdruckcurve des Eises (Fig. 413), so dass die Ordinaten den Spannkräften und der Coordinatenursprung dem Frierpunkte entspricht. Die Spannkraftscurve des reinen Wassers trifft die Eiscurve auf der y-Axe bei dem Werthe $p_0 = 4{,}6$ mm und zwar in einem Winkel, wie zuerst Kirchhoff (1858) gezeigt hat. Ferner denke man sich die Spannkraftscurve der betreffenden Salzlösung construirt. Diese wird nach allen bisherigen Erfahrungen unterhalb der Dampfcurve des reinen Wassers verlaufen und die Eisdampfcurve in dem Gefrierpunkte der Salzlösung offenbar unter Null Celsius treffen.«

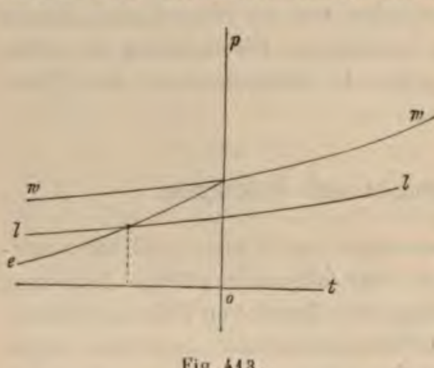


Fig. 413.

Je tiefer also dieser Schnittpunkt liegt, d. h. je größer die Frierpunktserniedrigung durch das Salz, um so größer ist auch der Abstand der Dampftensionscurve der Salzlösung von der des reinen Wassers, d. h. die Erniedrigung des Dampfdrucks oder die Erhöhung des Siedepunkts.

Der Satz wurde in neuester Zeit noch erweitert von van t'Hoff und van Deventer (1887). Es ergab sich nämlich, dass fremde Salze auch auf den scheinbaren Schmelzpunkt wasserhaltiger Salze in ähnlicher Weise erniedrigend einwirken, wie auf den Schmelzpunkt von Eis. So z. B. wurde der Verflüssigungspunkt von Glaubersalz, welcher bei 33° liegt, durch Beimischung von Magnesiumsulfat auf 26° herabgedrückt, und wenn außerdem noch Chlornatrium zugemischt wurde, auf 13°.

Ebenso wird die Umwandlungstemperatur eines Gemenges von Natrium- und Magnesiumsulfat in Astrakanit, welche bei $21^1/_2{}^\circ$ liegt (cf. Bd. I. pag. 673), durch Zusatz von Chlornatrium auf 5° erniedrigt.

Analoges wie für die Gefrierpunktserniedrigung gilt vermuthlich auch für die Erniedrigung des Sättigungspunktes einer Lösung und die Verminderung ihrer Dampftension durch fremde Zusätze (Verdünnung).

Kirchhoff (1858) berechnete aus den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie folgende Beziehung zwischen der bei der Auflösung eines festen Körpers absorbirten Wärmemenge Q*) und der Dampfspannung der Lösung μ bei der Temperatur T:

$$Q = \frac{M \cdot u \cdot T \cdot f}{J} \cdot \frac{\partial \log. \text{nat.} \frac{\mu}{f}}{\partial T}.$$

Hierbei bedeutet M die Anzahl von Gewichtseinheiten Wasser, welche nöthig ist, um bei der Temperatur T aus der Gewichtseinheit Salz eine concentrirte Salzlösung herzustellen, u ist das spezifische Volumen des bei T Grad gesättigten Wasserdampfes, f die Dampftension des reinen Wassers bei T°.

Für die Wärmemenge, die beim Verdünnen einer Lösung auftritt, fand Kirchhoff die Gleichung:

$$Q = \frac{u \cdot f \cdot T}{J} \cdot \int_{M'}^{M} \frac{\partial \log. \text{nat.} \frac{\psi}{f}}{\partial T} \cdot dx.$$

Q ist die Wärme, die auftritt, wenn eine Lösung von 1 Gewichtstheil Salz in M' Gewichtstheilen Wasser mit $M - M'$ Gewichtstheilen Wasser verdünnt wird, ψ die Spannkraft des Dampfes der Salzlösung und x das Gewicht des flüssigen Wassers.

Die Formeln zeigen bis jetzt noch keine hinreichende Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Amorphe und gallertartige Körper scheinen nach den Beobachtungen von Guthrie (1875 und 1876) weder auf den Gefrierpunkt, noch auf den Siedepunkt merklichen Einfluss zu haben. Der Siedepunkt einer 20%igen Gummilösung z. B. war genau 100°, bei einer 40%igen 98°, bei einer 50%igen 97,5°. Ein Gemenge von 20% Gelatine, 20% Gummi und 60% Wasser zeigte einen Siedepunkt von 97,7°, dagegen ganz gleichen Gefrierpunkt wie reines Wasser.

Beimischung flüssiger Körper, welche unbeschränkt mischbar sind, wirkt im Allgemeinen derart, dass die Dampfspannung des Gemisches das arithmetische Mittel derjenigen der beiden Flüssigkeiten wird. Völlig unvermischbare Flüssigkeiten erzeugen eine Spannung, die dem Dalton-schen Gesetze entspricht, d. h. gleich der Summe der beiden einzelnen

---

*) Die Buchstaben sind die von Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie I, pag. 764, gewählten.

Tensionen ist. Für beschränkt mischbare liegt die Dampfspannung zwischen diesen äußersten Grenzen, und zwar lässt sich leicht einsehen, dass bei derselben Temperatur die Spannung des einen Mischungsverhältnisses genau gleich der des andern sein muss.

Fig. 414.

Denkt man sich nämlich nach Konowalow (1884) die beiden Flüssigkeitsschichten a und b und den Dampf c, wie Fig. 414 zeigt, in einem ringförmigen Gefäße, so dass der Dampf einerseits mit der einen, andererseits mit der anderen Mischung in Berührung ist und diese unter sich, und nimmt man an, einerseits herrsche größerer Dampfdruck, so würde eine continuirliche Destillation nach der Seite des schwächeren Druckes stattfinden und an der Grenze der Flüssigkeiten Diffusion, welche das Mischungsgleichgewicht fortwährend wiederherstellt. Man hätte also ein sehr einfaches Perpetuum mobile.

9. Der kritische Punkt.

a) Anomalien der Compressibilität und Ausdehnung.

Während für Gase, die sich nur bei sehr niedriger Temperatur und hohem Druck verflüssigen, das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz $\frac{pv}{t} = \text{const.}$ unter gewöhnlichen Umständen in fast vollkommener Strenge gilt, zeigen sich bei leichter condensirbaren Gasen (Dämpfen) schon bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck nicht unerhebliche Abweichungen, und für sämmtliche Gase werden diese Abweichungen stärker für Temperaturen, die sich der Condensationstemperatur nähern und in um so höheren Grade, je höher gleichzeitig der Druck gesteigert wird.

Bereits van Marum, Oerstedt, Despretz u. A. zeigten, dass das von Boyle (1662) aufgestellte Gesetz, dass das Produkt von Druck und Volum eines Gases constant sei, bei manchen Gasen nicht genau zutreffe, und spätere Untersuchungen von Regnault, Natterer, Amagat*) u. A. zeigten, dass überhaupt für jedes Gas sogar erhebliche Abweichungen eintreten, sobald die Drucke sehr hohe Werthe annehmen. Ebenso wurde das von Gay-Lussac (1808) zuerst ausgesprochene Gesetz der gleichmäßigen Ausdehnung aller Gase oder der Constanz des Quotienten

*) Siehe Compt. rend. **85**, 27, 139; **87**, 432 (1878); **88**, 336 (1879); **89**, 437 (1879); **90**, 995 (1880); **91**, 428, 812 (1880). Ann. chim. phys. (5) **22**, 353 (1881). Compt. rend. **94**, 847 (1882).

von Druck und Temperatur bei constantem Volumen durch spätere Untersuchungen von Magnus, Regnault u. A. ebenfalls als nicht ganz zutreffend erkannt. Nach den neuesten Versuchen von Amagat (1882) und Ramsay und Young (1887) muss vielmehr die Constante noch vermindert werden um ein Vielfaches des Reciproken der absoluten Temperatur, also: $p = b \cdot \tau - a$, wobei b und a noch unbekannte Funktionen des Volumens sind.

Nach der bereits wiederholt beigezogenen Annahme der chemischen Verschiedenheit des sogenannten Gas- und Flüssigkeitszustandes eines Körpers werden diese Anomalien des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes*) leicht verständlich. Man hat nur anzunehmen, dass sich in der Nähe des Condensationspunktes bereits die flüssige Modifikation bildet, sich aber nicht ausscheidet, sondern im Gase gelöst bleibt. Je tiefer die Temperatur sinkt, oder je höher der Druck steigt, umsomehr wächst der Procentgehalt dieser Lösung an flüssiger Substanz, bis schließlich beim Condensationspunkt eine weitere Steigerung unmöglich wird, insofern sich jeder Ueberschuss alsbald ausscheidet. Eine wesentliche Stütze erhält diese Ansicht durch die thermischen Erscheinungen bei der Compression und Expansion von Gasen.

Wird ein Gas comprimirt, so erhitzt es sich, indem durch die Expansivkraft die Compressionsarbeit in eine äquivalente Menge Wärme überführt wird, außerdem erscheint aber noch ein wenn auch nur sehr kleiner Ueberschluss von Wärme, was beweist, dass im Gase eine gewisse Menge potentieller (chemischer) Energie vorhanden ist, welche bei der Verdichtung ebenfalls in Wärme umgesetzt wird. Ebenso verschwindet bei der Expansion eines Gases etwas mehr Wärme als der Expansionsarbeit äquivalent ist, da auch noch auf Kosten von Wärme immer potentielle Energie erzeugt werden muss. Expandirt ein Gas ohne äußere Arbeit zu leisten, so verschwindet nur eine der erzeugten inneren potentiellen Energie äquivalente Menge von Wärmemenge, das Gas kühlt sich (freilich nur sehr wenig) ab und die Größe der Temperaturernie-

*) Vergl. die Theorien von: Horstmann, Lieb. Ann. Supplbd. **6,** 51, 1868; Recknagel, Pogg. Ann. Ergbd. **5,** 563, 1871; van der Waals 1873. Ueber die Continuität etc. ferner K. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1880 und 1881, welche die Erscheinung auf Grund der Hypothese der Continuität erklären, und diejenigen von Playfair und Wanklyn, Lieb. Ann. **122,** 247, 1862; A. Naumann, Lieb. Ann. **155,** 325, 1870; O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1,** 97, 1877; Ramsay, Proc. of the London Roy. Soc. **30,** 323, 1880; Hannay, Proc. Roy. Soc. **32,** 408, 1881, welche entweder chemische oder physikalische Isomerie annehmen, wobei Naumann's Theorie, insbesondere in ihrer neuen Form (Thermochemie, 1882) eine vermittelnde Stellung einnimmt, insofern sie die Molekularverbindungen nach festen Verhältnissen auf gleiche Stufe stellt mit den Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen.

drigung kann in Verbindung mit den übrigen nöthigen Daten dazu dienen, die Quantität der im Gase enthaltenen potentiellen Energie zu berechnen. Untersuchungen dieser Art sind von Joule und W. Thomson ausgeführt worden.

Da umgekehrt auch Gase in Flüssigkeiten löslich sind und jedenfalls in noch weit höherem Grade, so wäre ferner ganz ebenso wie bei Mengung zweier beschränkt mischbarer Flüssigkeiten anzunehmen, dass auch umgekehrt die flüssige Modifikation in der Nähe des Verdampfungspunktes bereits etwas gasförmige gelöst enthalte, und in der That beobachtet man dem ganz entsprechend auch Anomalien der Ausdehnung und Compressibilität der Flüssigkeiten, insbesondere bei Verdampfung unter höheren Drucken*).

Mit steigender Temperatur tritt also unserer Annahme zufolge Dissociation der Flüssigkeit ein, der entstehende Dampf gelangt indess nur theilweise zur Ausscheidung und bleibt größtentheils in der Flüssigkeit gelöst. Es bilden sich zwei Gleichgewichtszustände aus, eine Lösung von wenig Dampf in viel Flüssigkeit und eine solche von wenig Flüssigkeit in viel Dampf. Die kritische Temperatur ist diejenige, für welche die Zusammensetzung beider Lösungen identisch wird.

Zu einer Prüfung dieser Hypothesen wären weit mehr Untersuchungen nöthig, als bis jetzt vorliegen, namentlich solche bei höheren Drucken und Temperaturen. Die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung und Compressibilität sind nun gerade zu derartigen weit gehenden Untersuchungen wenig geeignet, eher dürfte sich eine mikroskopische Bestimmung in sehr engen Capillaren eignen.

Dieselben haben nicht nur den Vorzug, sehr große Drucke auszuhalten, sondern auch weitgehende Ueberhitzung zu ermöglichen, so dass auch bei niedrigem Druck die Temperatur sehr hoch gesteigert werden kann. Außerdem sind nur minimale Substanzmengen nöthig, so dass auch sehr schwer zu erhaltende Stoffe untersucht werden können. Zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung eignet sich der gleiche Apparat, der zur Bestimmung der Dampftensionen dient (siehe pag. 147). Das U-Rohr wird von demselben entfernt und durch ein anderes ersetzt, dessen einer geschlossener Schenkel nicht zugeschmolzen, sondern mit Trichter und eingeschliffenem Stöpsel versehen ist, Fig. 115. Von dem andern Schenkel zweigt sich seitlich ein horizontales, am Ende geschlossenes Capillarrohr ab, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz dient, mittelst eines Wasser- oder Oelbades auf constante Temperatur gebracht und durch das horizontale Mikroskop**) beobachtet werden

*) Vergl. Cagniard de la Tour, Ann. de chim. et de phys. **21**, 127, 1822; Amagat, Compt. rend **85**, 27 u. 139, 1876; Avenarius, Beibl. **2**, 211, 1877.

) Ueber ein Kathetometermikroskop siehe auch Quincke, Pogg. Ann. **70, 481, 1847.

kann. Nach Einbringen der Substanz ist dasselbe natürlich noch mit Luft gefüllt. Man erwärmt nun, evacuirt gleichzeitig und lässt die Flüssigkeit einige Zeit kochen, so dass alle vorhandene Luft möglichst vollständig ausgetrieben wird. Lässt man nun aus dem Recipienten Luft einströmen, so dass der Druck wächst, so erfüllt die Flüssigkeit das Capillarrohr alsbald vollständig. Nun erwärmt man bis etwas über die höchste Temperatur, bei welcher man zu beobachten gedenkt und welche, der eintretenden starken Siedeverzüge halber, weit über dem Siedepunkt der Substanz liegen kann, öffnet den Trichter und giebt Druck, so dass der Ueberschuss an Flüssigkeit herausgeblasen wird, lässt dann saugen und füllt den Trichter mit einer indifferenten zweckmäßig gefärbten andern Flüssigkeit, z. B. wenn die zu untersuchende Schwefelkohlenstoff war, mit gefärbtem Glycerin, und schließt den Trichter wieder, sobald dieselbe genügend hoch über der Einmündungsstelle des horizontalen Rohres liegt. Der Schwefelkohlenstoff ist so durch Glycerin abgegrenzt und am Verdunsten gehindert. Zunächst evacuirt man und lässt einige Zeit kochen, um auch dem Glycerin seine Luft zu nehmen, wobei man zweckmäßig das Bad etwas senkt, so dass der Schwefelkohlenstoff nicht mit erwärmt wird, alsdann giebt man wieder Druck und lässt abkühlen. Man kann nun sehr schön das Wandern der Grenze zwischen dem farblosen Schwefelkohlenstoff und dem gefärbten Glycerin mikroskopisch beobachten und so die Ausdehnung resp. Contraction messen. Es genügt dies, um etwaige Anomalien in der Ausdehnung festzustellen. Wollte man indes auch den Ausdehnungscoefficienten bestimmen, so würde man wohl zweckmäßig das Volumen durch Vergleich mit einer Flüssigkeit

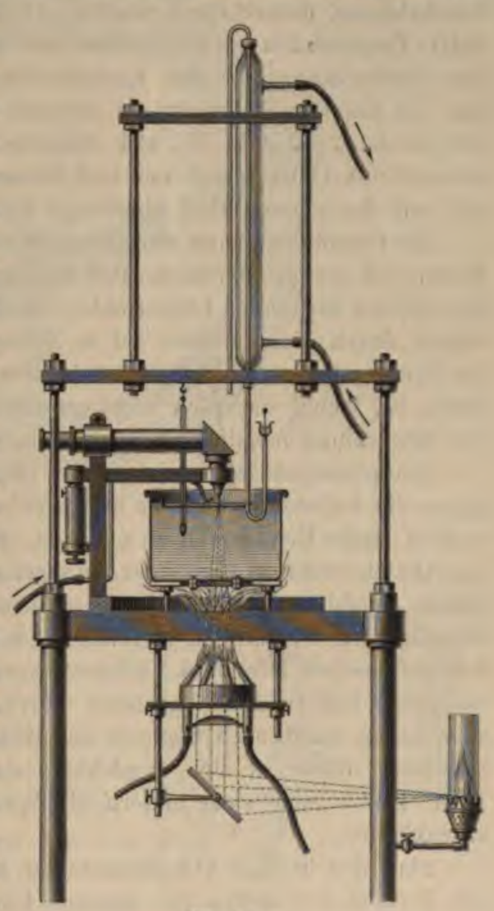


Fig. 415.

von bekanntem Ausdehnungscoefficienten ermitteln. Das hierzu nöthige Ausspülen des Apparates kann analog geschehen, wie das Füllen. Man bläst zunächst die Flüssigkeit heraus, füllt mit einem leichtflüssigen Lösungsmittel, bläst auch dieses heraus u. s. w. Schließlich erhitzt man leer unter gleichzeitiger Evacuirung.

Weit besser als diese Vorrichtung dürfte die früher (Bd. I, pag. 152) beschriebene, damals für Beobachtung der Umwandlungstemperaturen benutzte Construktion zu gebrauchen sein. Man hätte in diesem Falle über dem Beobachtungsrohr den Rückflusskühler anzubringen, von welchem aus das Capillarrohr senkrecht abwärts in das Beobachtungsrohr hinein sich fortsetzt. Der in Fig. 415 dargestellte Rückflusskühler ist übrigens wesentlich verkürzt gezeichnet und Manometer, Hahncombinationen, Pumpen und Recipienten sind überhaupt fortgelassen.

Als Paraffinbad kann ein gläsernes Gefäß oder ein metallenes, dessen Boden mit einem Glimmerfenster versehen ist, um die zur Beleuchtung des Objekts dienenden Lichtstrahlen einzulassen, dienen. Wird die Flüssigkeit durch einen Rührer gut in Bewegung gehalten, so vertheilt sich die Temperatur so gleichmäßig, wie dies kaum auf andere Weise zu erzielen ist, wobei natürlich vorausgesetzt ist, dass durch einen Regulator die Erwärmung möglichst constant gehalten wird.

Unentbehrlich ist es dabei, das Objektiv durch einen continuirlich gegen die äußere Linsenfläche anblasenden Luftstrom gegen Niederschläge und zu starke Erwärmung zu schützen. Bei Wasser mag auch eine aufgelagerte Oelschicht genügen, oder ein sogenannter Protektor, wie ihn Goring (1830) empfohlen hat. Ein solcher besteht aus einer unten durch ein Glasplättchen wasserdicht verschlossenen Hülse, welche sich auf den Tubus aufschieben lässt und vielleicht zweckmäßig durch einen innen circulirenden Luftstrom kalt gehalten würde. Um durch diese Abkühlungsvorrichtung nicht auch zugleich das Bad, in welches sie eintaucht, abzukühlen, dürfte es sich empfehlen, sie im Innern mit einer Schicht Tuch, Papier oder einer andern die Wärme schlecht leitenden Substanz auszukleiden.

Statt des in Figur 415 dargestellten Mikroskopstativs würde vielleicht mit Vortheil das in Fig. 416 skizzirte Universalstativ dienen.

Die ringförmige eiserne Tischplatte wird von drei mit Stellschrauben versehenen Füßen getragen. Sie besteht aus zwei mit einander verschraubten, gut abgedrehten Theilen, welche zwischen sich einen ringförmigen Hohlraum lassen, der sich nach oben in einen vollständig ringförmigen Schlitz fortsetzt, nach unten in einen ringförmigen Schlitz, der an einzelnen Stellen, den Füßen gegenüber unterbrochen ist. In diesem Hohlraum gleiten kurze Ringstücke, welche in der Mitte durchbohrt und mit Gewinde versehen sind, um verschiedene, als Stative dienende Stäbe

und dergleichen einschrauben zu können. Durch seitliche Oeffnungen können sie nach Belieben in den Hohlraum eingeführt oder wieder daraus entfernt werden. An einem derselben ist vermittelst eines seitlichen Ansatzes eine lange eiserne Schiene *aa* so befestigt, dass sie sich um



Fig. 416.

den Befestigungspunkt beliebig drehen und in gewünschter Stellung festschrauben lässt (Fig. 417). Auf dieser Schiene gleitet ein Schlitten mit vertikaler Säule, längs welcher sich das gleichfalls auf einem Schlitten befestigte Mikroskoprohr *c* verschieben lässt. Letzteres ist unter stumpfem Winkel (135°) oder zweimal rechtwinklig gebrochen, so dass das Auge des Beobachters möglichst entfernt von der Axe des Objektivs sich befindet. Dasselbe lässt sich auch vermöge der Drehscheibe *d* in solcher Stellung befestigen, dass die Axe des Objektivs horizontal gerichtet ist, und der obere Theil lässt sich vermöge der Drehscheibe *e* so drehen, dass er (resp. seine Projektion) jede Neigung gegen die Schiene annehmen kann.

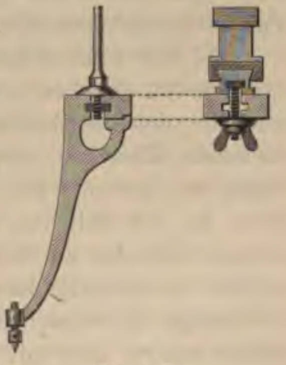


Fig. 417.

Auf seiner unteren Seite setzt sich die das Mikroskop tragende Säule in einen cylindrischen Stab fort, an welchem mittelst einer Hülse die Beleuchtungsvorrichtung nach jeder Richtung drehbar befestigt werden kann. Letztere besteht aus einer elektrischen Glühlampe oder aus Gaslampe, Spiegel, Linse und eventuell Nicol'schem Prisma.

Es versteht sich von selbst, dass die verschiedenen Schlittenverschiebungen durch angebrachte Stell- und Mikrometerschrauben feste und feine Einstellung zulassen müssen und durch Maßstäbe mit Anschlag beim Nullpunkt, welche sich nach Bedarf an die beweglichen Theile anschrauben lassen, die Verschiebung zu messen gestatten*).

Bis jetzt hatte ich nicht Gelegenheit, ein solches Universalstativ wirklich zur Ausführung zu bringen und begnüge mich deshalb mit den gegebenen Andeutungen. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen würde mir aber die Einrichtung für zahlreiche Fälle recht brauchbar erscheinen. Man ist durch dieselbe in die Lage versetzt, dem Mikroskop ohne Behinderung in messbarer Weise die verschiedensten Verschiebungen und Stellungen ertheilen zu können, und das tragende Gerüst ist hinreichend durchbrochen und veränderlich, um selbst große und unförmliche Hülfsapparate darin befestigen zu können.

Zur Herstellung des zu den Versuchen nöthigen hohen Druckes bediente ich mich in der Regel einer gewöhnlichen Compressionspumpe. Neuerdings habe ich auch einen Versuch mit flüssiger Kohlensäure, die ja jetzt so bequem zu beziehen ist, ausgeführt und glaube dieselbe ebenfalls hierzu empfehlen zu können. Es wurde hierbei eine gefüllte Flasche mit einer leeren durch eine Kupferröhre verbunden und von dieser eine seitliche Röhre abgezweigt, welche zu dem mikroskopischen Apparat führte. Man lässt so viel Kohlensäure aus der vollen in die leere Flasche einströmen, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Durch Anwendung sehr starker Flaschen, die sich erhitzen lassen, könnte man ähnlich wie bei der Herstellung dichter Stahlgüsse sehr hohe Drucke erzielen, doch dürfte für solche der geringeren Gefährlichkeit halber die Cailletet'sche Pumpe vorzuziehen sein.

Bei der mikroskopischen Bestimmung der Compressibilität ist man bei höheren Drucken genöthigt, den Apparat ganz aus Metall zu fertigen und die den Flüssigkeitsfaden enthaltende Messröhre in eine als Kappe dienende Glasröhre eingeschlossen aus dem metallenen Behälter vorragen zu lassen. Man könnte sich hierzu des Cailletet'schen Apparates in der üblichen Form bedienen, indem man ein thermometerartiges, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefülltes Gefäß in denselben so einsetzt, dass der Stiel desselben in die gläserne Capillare hineinragt, in welcher sonst die Gase liquefìcirt werden. Dieses Einsetzen müsste aber mit großer Vorsicht geschehen, da die Capillaren bei

*) Eingravirung der Theilstriche in die Theile des Mikroskops selbst, ähnlich wie sie bei Kathethometern gebräuchlich ist, ist nicht zu empfehlen, da sie beim Gebrauche allzusehr nothleiden würde. Auch bedingt dieselbe jeweils zwei Ablesungen und Subtraktion der gefundenen Zahlen, eine umständliche und sehr überflüssige Arbeit.

hohem Druck sehr leicht zerspringen, wenn man dieselben zuvor im Innern mit einem harten, fremden Körper berührt hat. Es ist dies die gleiche Erscheinung, die man bei den bekannten Bologneser Fläschchen beobachtet. Jedenfalls wird es sich empfehlen, die Dimensionen des Apparates möglichst zu reduciren, falls man mit hunderten von Atmosphären zu beobachten gedenkt, wodurch also mikroskopische Ablesung unumgänglich nothwendig wird.

Dieselbe Vorrichtung könnte auch dazu dienen, den Ausdehnungscoefficienten unter sehr hohem Druck zu bestimmen, falls man dabei nur geringe Temperaturänderungen anwendet. Derartige Versuche, sowie die zuvor beschriebene Messung der thermischen Ausdehnung, würden zugleich zur Entscheidung der Frage über die Existenz physikalisch isomerer Modifikationen und anderer Molekülverbindungen in Flüssigkeiten muthmaßlich von großem Nutzen werden können.

Auch in dieser Hinsicht hatte ich bis jetzt nicht Gelegenheit Versuche auszuführen.

b) Continuität des Uebergangs.

Bei Besprechung der beschränkt mischbaren Flüssigkeiten wurde erwähnt, dass meist das Mischungsverhältnis beider Gleichgewichtszustände sich mit der Temperatur derart ändert, dass sich dieselben immer ähnlicher werden, bis schließlich völlige Gleichheit d. h. unbeschränkte Mischbarkeit eintritt*). Aehnliches wird auch für Dampfbildung und Condensation gelten. Man kann erwarten, dass mit steigender Temperatur die Flüssigkeit mehr und mehr Dampf, der Dampf mehr und mehr Flüssigkeit aufnimmt, bis schließlich, bei der »kritischen Temperatur«, das Mischungsverhältnis und somit auch sämmtliche Eigenschaften durchaus gleich geworden sind. Da der Dampf nur sehr wenig Flüssigkeit aufnehmen kann, wird der Aggregatzustand des Gemenges der gasförmige sein d. h. derart, dass die Cohäsion Null oder negativ ist. Die flüssige Modifikation wird also continuirlich aus dem flüssigen in den Gaszustand übergehen.

Dass dergleichen wirklich stattfindet, wurde bereits beobachtet von Cagniard de la Tour (1821). Er benutzte bei seinen ersten Beobachtungen über die kritische Temperatur einen hermetisch abgeschlossenen Flintenlauf, in welchem sich außer der zu untersuchenden Flüssigkeit ein kleiner Kieselstein befand. Beim Steigen der Röhre kam letzterer ins Rollen und man konnte leicht an dem Geräusch erkennen, an welcher Stelle er in die Flüssigkeit eintrat. Wurde nun aber der Flintenlauf

*) Vergl. »halb begrenzte Tropfen« auf pag. 270, Bd. I.

genügend stark erhitzt, so wurde diese Unterscheidung unmöglich, Gas und Flüssigkeit waren also identisch geworden. Bei späteren Versuchen benutzte er einfach eine Glasröhre mit Glasgriff, in welche z. B. Alkohol eingeschmolzen wurde. Derselbe erfüllte ursprünglich $^2/_5$ des Volumens, dehnte sich dann auf $^4/_5$ aus und verschwand endlich gänzlich. Beim Abkühlen erschienen zunächst dichte Wolken, dann erfolgte wieder Scheidung von gasförmiger und flüssiger Substanz*).

Nadejdin (1885) macht das Rohr (aus undurchsichtigem Material) wie einen Wagebalken um die Mitte drehbar. Ist der Inhalt ganz gasförmig oder ganz flüssig, so stellt sich das Rohr horizontal ein, findet aber Scheidung statt, so wandert der flüssige Inhalt nach einer Seite und diese senkt sich.

Nach Hovestadt (1886) hat zuerst Faraday**) bei einem unter gewöhnlichen Verhältnissen gasförmigen Körper, der Kohlensäure, die Existenz einer kritischen Temperatur (nach Andrews 87,7° F.) beobachtet, wie folgende Stelle zeigt: »I am inclined to think that, at about 90° (F) Cagniard de Latour's state comes in with carbonic acid.«

Später folgten zahlreiche andere Beobachtungen, unter welchen die bedeutendsten diejenigen von Andrews (1871 und 1876), durch welche die fast vergessenen früheren Untersuchungen wieder in Erinnerung gebracht wurden.

Avenarius (1874) beobachtete, dass Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Aceton in der Nähe des kritischen Punktes für einige Sekunden gelb, roth oder braun gefärbt erschienen.

Vermuthlich handelt es sich dabei um Diffraktionserscheinungen ähnlich wie bei den oben erwähnten Versuchen von Kiessling zur Erklärung des Abendroths etc.; möglicherweise kommen zudem gleichzeitig die auch bei Flüssigkeitsmischungen von nahe gleichem Brechungsexponenten zu beobachtenden Farbenerscheinungen (vgl. Bd. I. Seite 614) in Betracht, welche von Christiansen auf partielle Reflexion zurückgeführt wurden.

Jedenfalls existirt eine ganz unverkennbare Analogie zu dem Verhalten übereinander geschichteter Flüssigkeiten, welche bei höherer Temperatur unbegrenzt mischbar werden, so dass die Trennungsfläche verwaschen wird und sich bei sinkender Temperatur wieder sondern, wobei dann an dem Orte, wo schließlich die Trennungsfläche sichtbar wird, eine aus feinen Tröpfchen bestehende Trübung auftritt.

Neuerdings beobachtete ich diese Vorgänge sehr schön mikroskopisch bei einer (bereits etwas zersetzten) Lösung des Goldsalzes von Ecgonin,

*) Sir W. Thomson (1880) empfiehlt ebenfalls dieses Verfahren.

**) On the liquefaction and solidification of bodies generally existing as gases. 15. Nov. 1844.

bei welcher sich gelbe Tropfen in einer farblosen Flüssigkeit ausschieden. Beim Erwärmen wurde die Grenze verschwommen und die Tropfen ließen sich zu Schlieren ausziehen. Beim Abkühlen erschienen die Contouren zunächst als feiner Tropfenniederschlag und alsbald ganz scharf, wobei sich gleichzeitig die deformirten Tropfen wieder zur Kugelform zusammenzogen. Auch hier wird also beim Eintritt der unbegrenzten Mischbarkeit die Oberflächenspannung gleich Null.

Ramsay (1880) beobachtete bei einer in der Mitte capillar verengten Röhre, von welcher nur die eine Hälfte Flüssigkeit enthielt, die andere Gas (Methylformiat), beim Erhitzen über die kritische Temperatur und Wiederabkühlen stets Condensation in der Hälfte, welche ursprünglich die Flüssigkeit enthielt, mochte diese auch die obere sein.

Nach Hannay (1880) handelt es sich dabei um Verunreinigungen.

Aehnlich erklärt sich vielleicht die Beobachtung von Bartoli (1886), dass die elektrische Leitungsfähigkeit von Methylalkohol mit der Temperatur stetig zunimmt bis zur kritischen Temperatur und dann plötzlich verschwindet.

Ueber die Aenderung der capillaren Steighöhe mit der Temperatur sind bereits von Lalande (1768) Beobachtungen gemacht worden. Später folgten die Messungen von Emett (1817), Frankenheim und Sondhaus (1841), Frankenheim (1847), Brunner (1847), Simon (1851) und Wolf (1857), von welchen Letzterer die Versuche bis zum kritischen Punkt fortsetzte.

In eine Röhre von 1 cm innerem Durchmesser und sehr großer Wanddicke wurde eine Capillare eingeschmolzen, erstere bis fast zu $^1/_4$ ihres Raumgehaltes mit Aether gefüllt und zugeschmolzen, nachdem die Luft ausgetrieben und im Oelbad erwärmt. »In dem Maße als die Temperatur stieg, sah man die Flüssigkeitssäule in der Capillarröhre rasch sinken, und endlich gegen 190° oder 191° vollständig verschwinden. Und zu gleicher Zeit wurde die bis dahin concave Flüssigkeit in der weiten Röhre immer flacher und endlich bei dieser Temperatur selbst ganz flach. Erhitzt man weiter, so kann man den capillaren Meniskus unter dem Niveau der äußeren Flüssigkeit wahrnehmen; gegen 198° scheint sich die stark convexe Oberfläche der Flüssigkeit mit einer dicken Wolke zu bekleiden und bietet nur einen schlecht begrenzten Umriss dar. Gegen 200° endlich ist die Flüssigkeit vollkommen in Dampf verwandelt, wie schon Herr Cagniard de la Tour beobachtet hat. Läßt man hierauf die Temperatur langsam sinken, so kommt die Flüssigkeit plötzlich wieder zum Vorschein und die früheren Erscheinungen treten in umgekehrter Ordnung von Neuem auf.«

Dieselben Beobachtungen wurden von Clark (1880) bei Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gemacht. Er hält das Convexwerden

des Meniskus beim Uebersteigen der kritischen Temperatur für optische Täuschung. Bei langsamerem Erhitzen verschwindet die Oberfläche manchmal wellenförmig, bei rascher verschwindet sie als unregelmäßiger Streifen, als ob Lösung der Flüssigkeit im Gase stattfände.

Die merkwürdige Beobachtung, dass die Steighöhe in der Nähe des kritischen Punktes scheinbar negativ wird, hat durch die Beobachtungen von Drion (1864) eine einfache Erklärung erhalten. Es stellte sich nämlich heraus, dass auch bei schwefliger Säure, Chlorwasserstoff und gewöhnlichem Aether sich dieselbe Erscheinung zeigt, wenn nicht dafür gesorgt wird, dass die Temperatur vollkommen constant und gleichmäßig vertheilt ist. Ist nämlich die äußere Flüssigkeit wärmer, so muss sie einen der geringeren Dichte entsprechenden höheren Stand einnehmen. Ein Convexwerden des Meniskus, wie es Wolf gefunden hatte, konnte Drion überhaupt nicht wahrnehmen. Derselbe wurde vielmehr bei Annäherung an die kritische Temperatur immer flacher und schließlich ganz eben, indem er sich gleichzeitig mit einer Wolke bedeckte, worauf dann alles unsichtbar wurde.

Hierdurch, sowie durch spätere Versuche*) Anderer ist erwiesen, dass die Oberflächenspannung durch Erhöhung der Temperatur vermindert wird und bei der kritischen Temperatur den Werth Null erreicht.

Es erklärt sich dies durch die steigende Beimischung von Dampf, wie denn auch die gleiche Erscheinung beobachtet wird bei Zumischung eines fremden Gases, wie alsbald näher besprochen wird.

Hannay (1880) ließ Stickstoff, welcher durch Quecksilber von einer Flüssigkeit abgesperrt war, durch Neigen und Klopfen des Gefäßes in dieser aufsteigen. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur der Flüssigkeit geschah es stets, wie gewöhnlich, in Form von Blasen, über der kritischen verschwand dagegen der Stickstoff sofort in der Flüssigkeit, in dieselbe diffundirend.

Cailletet und Hautefeuille (1881) suchten, dass Gas und Flüssigkeit beim kritischen Punkt ein homogenes Gemenge bilden, dadurch nachzuweisen, dass sie etwas blaues Galbanumöl in die Versuchsröhre brachten. In der Flüssigkeit löste sich das Oel leicht auf, im Gase nicht. Waren nun an den Rohrwänden Tröpfchen des Oels, so konnte man bei fortschreitender Verdichtung durch das Verschwinden der Tröpfchen leicht erkennen, wie weit die Flüssigkeit jeweils reichte.

Für die gleiche Beschaffenheit der stark verdichteten Gase und der stark comprimirten und erhitzten Flüssigkeiten spricht namentlich, dass, wie Ramsay und Young (1887) nachgewiesen haben, für beide das Gesetz gilt $p = b\tau - a$, so dass also, wenn man eine Flüssigkeit in einem

---

*) Vergl. Hannay, Proc. Lond. Roy. Soc. **33**, 294, 1882.

geschlossenen Gefäße erhitzt, bis sie continuirlich in den Gaszustand übergeht, die beiden Constanten b und a, welche das Anwachsen des Druckes bestimmen, unverändert dieselben bleiben.

Warburg und v. Babo (1882) untersuchten, in welcher Weise die Viskosität sich in der Nähe des kritischen Punktes ändere, indem sie Kohlensäure bei verschiedenen Drucken und Temperaturen durch ein feines Capillarrohr durchströmen ließen und die Durchflussgeschwindigkeit bestimmten.

»Entsprechende Untersuchungen sind in Bezug auf die Viskosität der Gase bis jetzt nur insofern ausgeführt worden, als Kundt und einer von uns*) die Abweichungen vom Maxwell'schen Gesetz bei sehr geringen Dichtigkeitsgraden studirt haben; aber Versuche über den Zusammenhang zwischen Viskosität und Dichtigkeit bei höheren Dichtigkeitsgraden sind noch nicht gemacht worden. . . .«

Die Ergebnisse dieser Versuche sind**):

»1) Dem Maximum der Compressibilität $\left(\frac{1}{s \cdot \frac{dp}{ds}}\right)$, d. i. dem Maximum der Elasticität $\left(s \cdot \frac{dp}{ds}\right)$, welches die Beobachtung ergiebt, entspricht kein Minimum der Viskosität (μ), welche vielmehr mit wachsender Dichte in stets wachsendem Verhältnis zunimmt. $\left(\frac{d\mu}{ds}\right.$ und $\left.\frac{d^2\mu}{ds^2}\right.$ immer positiv.$\left.\right)$

2) Bei der Dichte 0,1, ungefähr dem 500fachen der normalen, übertrifft der Reibungscoefficient den normalen (0,000165 für 40,3°) nur um etwa 9 Procent des letzteren.

3) Bei den Temperaturen 32,6° und 40,3° zeigt die Substanz bei gleicher Dichte wenig verschiedene Werthe von μ, sehr verschiedene von p. Danach scheint die Viskosität mit der Dichte viel einfacher, als mit dem Druck zusammenzuhängen.

4) Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität bei constanter Dichte ist so klein, dass er aus den ein Temperaturintervall von nur 8° umfassenden Beobachtungen nicht mit Sicherheit zu entnehmen ist.

5) Die tropfbar flüssige Kohlensäure zeigte eine weitaus kleinere Viskosität, als alle bisher untersuchten Flüssigkeiten. Der Reibungscoefficient bei 15° ist beispielsweise für Wasser 0,01146, für tropfbar flüssige Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes, also bei einer Dichte von 0,864: 0,000784; für jenes also 14,6 mal so groß, als für diese. Schon der Anblick tropfbarer, in einem Glasrohr einge-

*) »Ber. d. Berl. Ak. 1875, 160. Pogg. Ann. **155**, 337, 525; **156**, 177, 1875.«
**) s = Dichte, p = Druck, μ = Reibungscoefficient.

schlossener Kohlensäure, welche man bewegt, erweckt die Vermuthung, dass diese Substanz eine sehr geringe Viskosität besitze.

6) Die Viskosität der tropfbar flüssigen Kohlensäure von 25,1° wächst mit der Dichtigkeit. . . . .

7) Bei Dichtigkeiten, welche 0,8 nahe liegen, verläuft die 25,1° entsprechende Isotherme unterhalb sowohl der 32,6°, als der 15° und 20° entsprechenden. Hieraus folgt, dass Kohlensäure von solcher Dichte, von 15° an erwärmt, ein zwischen 20° und 32,6° liegendes Minimum der Viskosität zeigen muss.«

Theils durch die geringe Viskosität, theils durch die große Veränderlichkeit der Dichte mit der Temperatur, sowie Verdampfung und Condensation sind eigenthümliche Erscheinungen bedingt, welche die in der Natur vorkommenden Einschlüsse von flüssiger und gasförmiger Kohlensäure in Mineralien, sogenannte Libellen, zeigen, und zur Annahme eigenthümlicher Kräfte Veranlassung gaben. Dieselben zeigen unter gewöhnlichen Umständen continuirliche lebhafte Vibrationen, welche nach Sang (1872) schon durch Annähern eines Metallstückes beeinflusst werden, während Holz, Glas etc. unwirksam sind.

G. W. Hawes (1881) zeigt, dass dieses Vibriren der Flüssigkeitseinschlüsse in Rauchquarz (Kohlensäure) nicht eintritt, wenn in dem Krystalle gleichmäßige Temperatur herrscht, dass es somit nicht durch mechanische Erschütterungen bedingt sein kann.

Den gleichen Nachweis hat auch Cohen durch eingehende Versuche geführt.

Erhard und Stelzner (1878) bestimmten den kritischen Punkt der in Topasen eingeschlossenen Flüssigkeit, indem sie das Präparat sammt dem Mikroskop in ein Wasserbad einsetzten und die Temperatur des letzteren so lange erhöhten, bis die Umrisse einer in der Flüssigkeit enthaltenen Blase verschwanden. Es ergab sich die kritische Temperatur zu 29°. Die Flüssigkeit besteht somit wahrscheinlich aus einem Gemenge von Kohlensäure mit Luft oder einem anderen schwerer condensirbaren Gase, da der kritische Punkt der reinen Kohlensäure bei 30,92° liegt.

c) Kritischer Punkt von Gemengen.

Nach der Annahme von Andrews bildet die Isotherme der kritischen Temperatur die Grenzscheide zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande einer Substanz. Verdichtet man ein Gas unter Anwendung von sehr hohem Druck, so kann man leicht bewirken, dass die Dichte desselben vielmal größer als z. B. die Dichte des Wassers wird, so dass dasjenige Kennzeichen, durch welches wir gewöhnlich

schon ohne Weiteres den gasförmigen von dem flüssigen Zustand unterscheiden, völlig versagt. An eine Untersuchung der Cohäsion, welche der Definition des Gaszustandes gemäß den Ausschlag geben müsste, ist unter solchen Verhältnissen ebenfalls nicht zu denken, denn es würde dies verlangen, dass man das Gas, wie auf pag. 244, Bd. I näher erörtert, in ein Barometer einschließt und misst, welchen Zug in mm Quecksilber dasselbe auszuhalten vermag, vorausgesetzt, dass der Druck der umgebenden Luft nicht der gewöhnliche Atmosphärendruck, sondern jener hohe Druck ist, unter welchem die Substanz untersucht werden soll.

Man müsste also das Gefäß des Barometers mit einer Druckpumpe oder einer ähnlichen Vorrichtung verbinden, welche diesen Druck herzustellen gestattet oder, da es auf die Länge des Barometers hierbei selbstverständlich nicht ankommt, würde man einfach den Körper etwa im Cailletet'schen Apparat mit dem gewünschten Drucke comprimiren und nun den Druck langsam unter sorgfältiger Vermeidung alles dessen, was eine Gasentwicklung, d. h. Aufhebung des Siedeverzuges*) veranlassen kann, vermindern, bis schließlich der Druck Null erreicht ist. Ist dies überhaupt möglich oder gestattet der Körper sogar die Anwendung von negativen Drucken, so ist er eine Flüssigkeit; ist es dagegen nicht möglich, würde der Druck Null erst bei unendlicher Verdünnung erreicht, so ist der Körper ein Gas.

Obschon nun, wie man sieht, theoretisch hier keine Schwierigkeit vorliegt, ist die praktische Ausführung wohl niemals möglich, da es nicht gelingen wird, den Siedeverzug so weit zu treiben, wie es hier verlangt wird.

Man wird nur indirekt aus der Größe der Oberflächenspannung einen Schluss auf die Größe der Cohäsion ziehen dürfen, denn ein Körper, der keine Cohäsion besitzt, kann auch keine Oberflächenspannung besitzen, woraus man auch umgekehrt schließt, dass der Oberflächenspannung Null die Cohäsion Null entspreche. Sehen wir ab von etwaigen Einwänden, die sich hiergegen machen lassen**), so wäre in der That

---

*) Ramsay (1880) beobachtete noch deutliche Siedeverzüge in der Nähe des kritischen Punktes bei Benzol.

**) Kundt (1880) macht die Bemerkung: »Da wir nicht im Stande sind, ein Stück der Oberfläche einer Flüssigkeit in Berührung mit dem leeren Raum zu bringen, weil dieser Raum sich sofort mit dem Dampfe der betreffenden Flüssigkeit sättigen würde, so ist es experimentell auch nicht möglich, die Spannung (Capillarconstante) der »freien«, d. h. vom luftleeren Raume begrenzten Oberfläche einer Flüssigkeit zu bestimmen. Was wir bestimmen können, ist immer nur die Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf.«

Wenn es nun auch vielleicht fraglich erscheint, ob ein gasförmiger Stoff, d. h. ein solcher, der selbst keine Cohäsion besitzt (abgesehen von Absorptionserscheinun-

die kritische Temperatur diejenige, bei welcher die Cohäsion verschwindet; wenn also die Temperatur der in einem geschlossenen Gefäße befindlichen verdichteten Gasmasse unter der kritischen liegt, so ist ihr Aggregatzustand flüssig, wenn wir sie darüber erwärmen gasförmig, so dass ein ganz continuirlicher Uebergang aus einem in den andern Zustand eintritt, ähnlich wie glas- und harzartige Körper ganz stetig aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen können und umgekehrt.

Würden zwei derartige comprimirte Massen, von welchen wenigstens die eine flüssig ist, in einem genügend starken Behälter zusammen erhitzt, so würde die Trennungsfläche bestehen bleiben bis zu dem Punkte, von welchem an die Stoffe nach Andrews nicht mehr Flüssigkeiten, sondern Gase sind. In diesem Falle müsste die Grenzfläche plötzlich verschwinden und unbeschränkte Mischung eintreten. Umgekehrt würde beim Abkühlen die Mischung bei Erreichung des Uebergangspunktes sich plötzlich wieder in zwei Schichten sondern. Die Uebergangspunkte für zwei verschiedene Gase sind im Allgemeinen sehr verschieden, so dass bei Ausführung des Versuches stets zuerst nur ein Körper den Gaszustand erreichen würde und also dann ein Gas in Berührung mit Flüssigkeit vorläge. Schwerlich dürfte ferner möglich sein, zwei völlig unmischbare Stoffe zu finden, so dass stets auch auf Lösungserscheinungen des Gases in der Flüssigkeit Rücksicht zu nehmen wäre.

Ebenso wie bei Auflösung eines leicht schmelzbaren organischen Körpers in der Nähe der Schmelztemperatur die Frage aufgeworfen werden kann, ob die Lösung als eine Lösung der festen oder flüssigen Modifikation zu betrachten ist, so kann man auch hier die analoge Frage stellen, ob das Gas als solches oder als Flüssigkeit gelöst sei. Die Antwort wird gleichfalls analog gegeben werden müssen d. h. es sind beide Modifikationen gelöst, die Flüssigkeit ist zu betrachten als ein Gemisch der Lösungen von Gas und flüssiger Modifikation, das Mischungsverhältnis ist jedoch ein veränderliches, derart, dass bei Temperaturen unterhalb der kritischen die Lösung der flüssigen Modifikation vorherrscht, darüber die der gasförmigen. Es wäre auch der Fall denkbar, dass ähnlich wie bei Salzen die Mischbarkeit der beiden Lösungen eine beschränkte wäre, so, dass stets zwei Schichten in der Flüssigkeit sich bildeten, deren relative Mengen sich entsprechend mit der Temperatur ändern.

Pirier (1885) zeigt, dass die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen nicht merklich geändert wird, wenn nicht auch erhebliche Aenderung des spezifischen Gewichtes eintritt, d. h. also wenn weder chemische Bindung des Gases eintritt wie z. B. bei Ab-

---

gen), ändernd auf die Oberflächenspannung eines andern einwirken kann, so ist doch hieraus ersichtlich, dass die Möglichkeit in Betracht gezogen werden muss.

sorption von Ammoniak oder Salzsäure in Wasser noch auch der Druck sehr erheblich gesteigert wird.

Versuche bei sehr hoch gesteigertem Druck hat zuerst Andrews (1876) bei Kohlensäure mit übergelagerter Luft ausgeführt. Es ergab sich, dass durch Absorption von Luft in der flüssigen Kohlensäure deren Oberflächenspannung vermindert wird, so dass mit steigender Temperatur die Verflachung des Meniskus, wie sie in der Nähe des kritischen Punktes eintritt, schon früher erreicht wird.

Andrews drückt dies in den Worten aus: »The most important of these results is the lowering of the critical point by admixture with a non condensable gas.«

Beispielsweise condensirte sich ein Gemisch von 3 Volumina CO_2 und 4 Volumina N selbst bei 283,9 Atmosphären und 7,6° noch nicht, ja selbst nicht bei einer Kälte von — 20°. Selbst $^1/_{10}$ des Volumens beigemischte Luft vermochte die kritische Temperatur sehr beträchtlich zu erniedrigen.

Noch eingehender hat Andrews später (1886) das Flacherwerden und Verschwinden des Meniskus beim Hinzupumpen von Stickstoff zu Kohlensäure beobachtet, wenigstens in der Nähe der kritischen Temperatur. Bei niedrigeren Temperaturen blieb die Grenze stets sichtbar und die Krümmung änderte sich nicht.

In einer letzten Arbeit über diesen Gegenstand fand Andrews (1887), dass beim Comprimiren eines Gemenges von Stickstoff und Kohlenoxyd sich zuerst Kohlensäure mit conkavem Meniscus condensirte, darin löste sich dann bei steigendem Druck Stickstoff unter Zunahme des Volumens und Flacherwerden des Meniskus auf, schließlich verschwand letzterer, wurde aber bei erhöhter Temperatur von neuem sichtbar.

Auch Cailletet (1880) beschäftigte sich eingehend mit dem Verhalten eines Gemisches von Kohlensäure und Luft bei der Compression. Es schien ihm bei einem bestimmten Druck die Grenze zwischen der flüssigen Kohlensäure und Luft zu verschwinden, woraus er den Schluss zog, dass sowohl die Kohlensäure Luft auflösen könne, als auch die Luft Kohlensäure und dass bei dem betreffenden Drucke die beiden Lösungen identisch würden.

Durch Einbringen von Tröpfchen von Galbanumöl konnte er wie oben (pag. 210) auch nachweisen, dass eine Mischung von 5 Volumina CO_2 und 1 Volumen Luft bei genügend hohem Druck wirklich ein homogenes Gemenge bilden.

Er untersuchte ferner Gemische von Kohlensäure oder Stickoxydul mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff und zeigte die Erniedrigung des kritischen Punktes. Bei Zumischen von $^1/_5$ Volumtheil Luft zu Kohlensäure konnte er schon bei 26° und 150—200 Atmosphären Druck den Cagniard de la Tour'schen Zustand herstellen.

Auch Kundt (1880) unternahm eine Reihe von Untersuchungen in dieser Richtung mit wesentlich gleichem Ergebnis. So fand er insbesondere:

»Die gemeinschaftliche Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas nimmt für Alkohol, Aether, alkoholische Lösung von Chlorcalcium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser erheblich mit zunehmendem Drucke des Gases ab. . . .

»Die Abnahme der Capillarconstante ist für einige der untersuchten Flüssigkeiten so erheblich (bei Aether und Luft ist α schon bei einem Druck von 140 kg/qcm auf die Hälfte gesunken), dass vermuthlich schon mit Gasdrucken, die wir ohne zu große Schwierigkeiten erreichen können, die Oberflächenspannung Null wird, mithin die Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur in den Cagniard de la Tour'schen Zustand übergehen können. . . .

»Herr Avenarius (1874) hat bereits vor längerer Zeit aus den Regnault'schen Beobachtungen über Abnahme der Verdampfungswärme mit der Temperatur die kritische Temperatur einiger Flüssigkeiten berechnet.

»Da die kritische Temperatur durch Hinzutreten eines nicht condensirbaren Gases sinkt, wird bei höheren Gasdrucken die latente Wärme einer Flüssigkeit schon bei niederer Temperatur Null, mithin muss dieselbe allgemein mit zunehmendem Gasdruck abnehmen. Bei hinreichend hohem Gasdruck muss man daher eine Flüssigkeit durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen können.«

Kundt betrachtet übrigens die Aenderung der Oberflächenspannung nicht, wie hier angenommen ist, als eine Wirkung der Auflösung von Gas in der Flüssigkeit, sondern als eine vorläufig unerklärbare direkte Druckwirkung. Es zeigt dies folgende Stelle:

»Ist einmal die Möglichkeit gegeben, Flüssigkeiten durch Hinzupumpen von Gasen, die sich über ihrer kritischen Temperatur befinden, in Gasform überzuführen, so muss auch die Möglichkeit zugegeben werden, diejenigen festen Körper, welche ihren Schmelzpunkt mit wachsendem Druck erniedrigen, durch bloßen Druck eines indifferenten Gases gasförmig zu machen.«

Betrachtet man als Ursache die Auflösung von Gas, so wird vielmehr eine derartige Vergasung eines krystallisirten Körpers, welcher, soweit unsere Erfahrung reicht, unfähig ist Gase zu absorbiren, geradezu unmöglich sein.

Zur Entscheidung der Frage untersuchte v. Wroblewski (1882) mit großer Sorgfalt die Aenderungen der Oberflächenspannung von Wasser bei übergelagerter Kohlensäure. Das Ergebnis war, dass dieselben nur

bedingt sind durch die Auflösung von Kohlensäure in der Oberflächenschicht des Wassers.

Die Oberflächenspannung war nämlich umgekehrt proportional dem Druck der Kohlensäure und direkt den diesem Druck entsprechenden Sättigungscoefficienten einer Lösung von Kohlensäure in Wasser. Sie nimmt somit bei gleichbleibender Temperatur ab, wenn der Druck zunimmt. Ist der Druck constant, so nimmt mit sinkender Temperatur das Verhältnis des einen stärkeren zu der einem schwächeren Druck entsprechenden Spannung ebenfalls ab, Sinken der Temperatur beschleunigt somit die Abnahme der Oberflächenspannung.

Aehnlich wie Wasser verhält sich Schwefelkohlenstoff. Die Oberflächenspannung nähert sich einem Minimum, wenn der Druck so hoch steigt, dass sich die Kohlensäure als Flüssigkeit über das Wasser resp. den Schwefelkohlenstoff lagert. Bei Anwendung von Alkohol, Terpentinöl, Aether oder Chloroform, welche mit Kohlensäure unbegrenzt mischbar sind, erreicht die Oberflächenspannung kein Minimum, welches für die betreffende Flüssigkeit charakteristisch wäre, sondern dem Werthe, den die Oberflächenspannung der reinen flüssigen Kohlensäure besitzt, mag nun die Flüssigkeit Alkohol, Aether, Terpentinöl oder Chloroform sein.

Wie neuerdings v. Wroblewski (1885) nachgewiesen hat, sind ferner auch die Resultate von Andrews und Cailletet unrichtig. Man sieht allerdings bei genügend hohem Druck den Meniskus der flüssigen Kohlensäure verschwinden, allein die Erscheinung beruht nur auf dem Identischwerden der Brechungsexponenten von Flüssigkeit und Gas. Würde man da, wo sich der Meniskus befand, durch einen Schieber die Röhre in zwei Abtheilungen zerlegen und deren Inhalt für sich analysiren, so wäre die Zusammensetzung nahe die gleiche wie vor dem Verschwinden des Meniskus.

Dagegen scheint aus den Versuchen von v. Wroblewski hervorzugehen, dass die über der flüssigen Kohlensäure befindliche Masse thatsächlich ebenfalls eine Flüssigkeit ist, dass also die Mischung von Luft mit gasförmiger Kohlensäure über der flüssigen Kohlensäure continuirlich aus dem Gaszustand in den flüssigen Zustand übergegangen ist. v. Wroblewski selbst schreibt hierüber:

»Comprimirt man das soeben angeführte Gemisch (5 Vol. CO_2 + 1 Vol. Luft) bei 0° C., so wird zuerst ein Theil des Gemisches flüssig und diese Flüssigkeit ist nichts anderes, als stark mit den Bestandtheilen der Luft gesättigte Kohlensäure. Comprimirt man das Gemisch weiter, so verschwindet der Meniskus in dem Augenblicke, in welchem die optische Dichtigkeit des übrig gebliebenen Gases derjenigen der erzeugten Flüssigkeit gleich ist. Lässt man jetzt den Druck im Apparate langsam abnehmen, so bildet sich ein neuer Meniskus auf einer viel höheren Stelle

der Glasröhre, in welcher der Versuch gemacht wird, und man bemerkt auf der alten Flüssigkeit jetzt eine Flüssigkeit, welche ein ganz anderes optisches Verhalten zeigt und durch eine scharfe Meniskusfläche von der ursprünglichen Flüssigkeit getrennt ist. Die neu hinzugekommene Flüssigkeit hat eine andere Zusammensetzung. Nachdem die beiden Flüssigkeiten einige Zeit getrennt blieben, beginnen von der Trennungsfläche Bläschen aufzusteigen, wodurch zum Schluss aus beiden Flüssigkeiten eine homogene Flüssigkeit entsteht.«

Man kann nun in diesem Falle den Einwand machen, dass die Luft kein einfaches Gas, sondern selbst wieder ein Gemisch zweier Gase ist und dass vielleicht hierdurch die Complikation bedingt sei. Andere Versuche von v. Wroblewski zeigen, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr reine Luft sich ganz ähnlich verhält, indem sie sich bei der Verflüssigung in zwei flüssige Schichten sondert, eine schwerere aus viel Sauerstoff und wenig Stickstoff bestehend, und eine leichtere aus viel Stickstoff und wenig Sauerstoff zusammengesetzt. Seine eigenen Worte sind:

»Hat man die Luft bei etwa —142° C. verflüssigt und bringt man sie durch Hinzulassen der gasförmigen Luft aus dem Compressionsapparate unter den Druck von 40 Atmosphären, so verschwindet, wie gesagt, der Meniskus. Sperrt man jetzt das Verflüssigungsrohr ab, so beginnt der Druck in diesem Rohr langsam zu sinken und zwar sowohl dadurch, dass die hineingelassene Luft kälter wird, wie auch in Folge des absichtlich ... nicht vollständig luftdicht gemachten Verschlusses des Verflüssigungsrohres. Wenn der Druck etwa 37,8 Atmosphären geworden ist, zeigt sich der Meniskus, aber jetzt auf einer viel höheren Stelle des Rohres. Gleich nachher tritt der alte Meniskus hervor und die ursprünglich verflüssigte Luft ist von der neu verflüssigten durch eine scharfe Meniskusfläche getrennt. Die obere Flüssigkeit sieht anders aus, als die untere und ist optisch dünner. Nach einiger Zeit, die mehrere Sekunden und vielleicht ein paar Minuten betragen kann, bei weiterer Abnahme des Druckes beginnen von der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten ganz kleine Bläschen aufzusteigen. Die obere Flüssigkeit wird dadurch etwas trübe. Zuletzt zerstört der aufsteigende Strom von Bläschen die Trennungsfläche und die ganze Flüssigkeit bekommt ein homogenes Aussehen.«

Bei der Verflüssigung von Luft zeigten sich, wie noch bemerkt sein mag, schöne Diffraktionsfarben, ähnlich wie die von Avenarius beim kritischen Punkt beobachteten. »Soll der Meniskus — nachdem die Flüssigkeit durch das Hinzulassen des Gases unsichtbar gemacht worden ist — sich zeigen, so wird in dem Verflüssigungsrohr an der Stelle, wo er zum Vorschein kommt, zuerst eine schwache gelb-orangen-farbige Trübung bemerkt, die in dem Augenblicke verschwindet, in welchem der Meniskus aus dem Schaume deutlich hervortritt. Diese Erscheinung tritt

so regelmäßig auf, dass, wenn man das Auge etwas geübt hat und nicht weiß, wieviel Gas man in das Verflüssigungsrohr eingelassen hat, man im Stande ist, vorherzusagen, an welcher Stelle der Röhre der Meniskus entstehen wird.

»Die Trübung kommt nie an der Stelle des Rohres vor, wo die trennende Fläche zwischen beiden Flüssigkeiten (vgl. p. 218) vorhanden ist und wird offenbar durch die noch dunklen Vorgänge veranlasst, welche in derjenigen Schicht des Körpers stattfinden, wo die Flüssigkeit durch den entstehenden Meniskus von dem Gase abgegrenzt werden soll. Es ist dies um so auffallender, als die flüssige Luft vollständig farblos ist.«

Untersuchungen über Compression von Gemengen haben ferner ausgeführt:

Cailletet (1880) bei Kohlensäure und Luft.

Dewar (1880) bei Kohlensäure mit 1) CS_2, 2) $CHCl_3$, 3) C_6H_6, 4) $C_4H_{10}O$, 5) NO, 6) PCl_3, 7) CCl_4, 8) C_2H_2, 9) HCl, 10) Br, 11) Kampher, 12) Luft und Kampher. Es bildeten sich meist Flüssigkeitsschichten über der kritischen Temperatur, vermuthlich chemische Verbindungen.

van der Waals (1880) bei 9 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft. (Bei 23,5° und 73 Atmosphären tritt Scheidung ein, bei 95 Atmosphären Homogenität. Ebenso sind die Grenzen der Inhomogenität bei 20,4° 72 und 103 Atmosphären.)

Ramsay (1880) bei Benzol und Aether.

Cailletet und Hautefeuille (1881) bei Kohlensäure und Cyangas.

Strauss (1880) bei Aether und Alkohol. (Die kritische Temperatur war ungefähr das arithmetische Mittel der der reinen Substanzen, ähnlich Pawlewski (1882.)

Hannay (1882) bei Alkohol und Wasserstoff oder Stickstoff (die kritische Temperatur zeigt sich nur wenig geändert), ferner Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff resp. Stickstoff und Methylalkohol und Vierfach-Chlorkohlenstoff mit denselben Gasen.

Ansdell (1879, 1880 und 1882) bei Kohlensäure und Chlorwasserstoff.

Strauss (1882) bei Wasser und Alkohol.

Nadejdine (1882, 1883) bei Methylalkohol und Isoamylen.

Als Gemenge zweier Gase verhalten sich bei der Verdichtung nach Ramsay und Young (1887) auch manche Dämpfe, welche bei der betreffenden Temperatur theilweise dissociirt sind.

»Während bei Alkohol und Aether, sowie die Verdichtung von Gas zu Flüssigkeit eintritt, der Druck bis zu vollständiger Verflüssigung constant bleibt, fährt der Druck bei Essigsäure und Chloralalkoholat zu steigen fort, indem die complexeren Molekeln vor den einfacheren entfernt werden; die Stoffe verhalten sich thatsächlich wie Gemenge.«

van t'Hoff (1885) glaubt eine Art kritische Temperatur chemischer

Zersetzung bei der von Ogier dargestellten Verbindung PH_4Cl (Chlorphosphonium) beobachtet zu haben.

In dem Cailletet'schen Apparat wurde ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Phosphorwasserstoff und Salzsäure comprimirt, wobei sich die Capillare mit weissen Krystallen anfüllte. Wurde nun auf 25° erhitzt, so schmolzen diese, bei 50—51° und einem Drucke von 80 bis 90 Atmosphären wurde die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit unsichtbar. van t'Hoff vermuthet nun, dass das Gas nur ein Gemenge der Bestandtheile sei, die Flüssigkeit aber die wirkliche chemische Verbindung. Die beobachtete Erscheinung wäre dann als kritischer Punkt der chemischen Zersetzung zu bezeichnen.

Nach neueren Untersuchungen von Sidney Skinner (1887) ist indess das Gas in der Nähe des kritischen Punktes nicht wie zwischen — 30° und + 10° ein Gemenge der beiden einfachen Gase, sondern größtentheils Dampf der Flüssigkeit, wie die Messung der Volumina ergiebt.

Durch Beimischung eines festen Körpers wird nach Hannay die kritische Temperatur erhöht.

10. Elektrische Entladungen.

a) Convektive Entladung.

Da beim kritischen Punkt ein continuirlicher Uebergang eines flüssigen in einen gasförmigen Stoff möglich ist, so könnte man vermuthen, dass dieselben Arten elektrischer Leitung, welche bei Flüssigkeiten möglich sind, bis zu gewissem Grade auch noch bei Gasen eintreten können. Diese waren: 1) metallische Leitung, 2) elektrolytische, 3) convektive und 4) leuchtende.

Metallische Leitung könnte man in erster Linie bei Metalldämpfen vermuthen. Versuche über deren Leitungsfähigkeit bei der kritischen Temperatur liegen nicht vor und dürften auch kaum ausführbar sein. Hittorf, Maxwell u. A. zeigten, dass Quecksilberdampf bei Atmosphärendruck selbst bei ziemlich hoher Temperatur vollkommen isolirt.

Bei sehr hoher Temperatur erweisen sich allerdings die Metalldämpfe als relativ gute Leiter, doch ist nicht erwiesen, dass diese Leitung dem Ohm'schen Gesetze genügt, weshalb man sie gewöhnlich nicht als metallische betrachtet. Ebenso unsicher sind die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der elektrolytischen Leitung der Gase*).

---

*) Man sehe hierüber das Capitel über die chemischen Wirkungen der Gasentladungen.

Ob eine eigentlich convektive Entladung existirt, ist nicht einmal bei Flüssigkeiten mit Sicherheit erwiesen. Man könnte auf eine solche, abgesehen von dem auf pag. 825, Bd. I darüber Bemerkten, schließen aus einigen Beobachtungen von Duter (1888), welcher im Stande war durch siedenden Schwefel einen Strom von $\frac{1}{8000}$ Ampère Stärke hindurch zu senden, wobei als Elektricitätsquelle eine Batterie von 9 großen Leydener Flaschen diente, die durch einen Funkeninduktor geladen wurde.

Man kann indess den Einwurf machen, dass die convektive Entladung überhaupt nicht auf den auf pag. 827, Bd. I auseinandergesetzten statischen Wirkungen eingedrungener Elektricität beruhe, sondern dass vielmehr stets an der Oberfläche der Elektrode auf unmessbar kurze Distanz leuchtende Entladung eintrete, durch welche die Elektricität auf die Flüssigkeit übertragen und eine Art elektrischer Wind erzeugt werde.

Ich habe versucht hierüber Klarheit zu erhalten, indem ich diese Entladung unter dem Mikroskop in einer eigenthümlichen Flüssigkeit erzeugte, welche sich besonders dazu eignet, die Strömungslinien zu erkennen. Diese Flüssigkeit war geschmolzenes Cholesterylbenzoat*) bei Temperaturen zwischen 146° und 182°. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint diese Flüssigkeit schön blau mit netzartigen weißen Streifen, welche da, wo sie den Nicolhauptschnitten parallel laufen, ähnlich wie einaxige Krystallnadeln dunkel erscheinen. Wodurch diese eigenthümlichen Polarisationserscheinungen bedingt sind, habe ich bis jetzt nicht ermitteln können**), indess genügt es für den vorliegenden Zweck, zu wissen, dass die weißen Streifen im Allgemeinen die Strömungslinien darstellen. Sie entstehen, wenn die Flüssigkeit an irgend einem Hindernis, z. B. einer Luftblase oder an der Oberfläche einer Elektrode, vorbeiströmt und können sich, einmal gebildet, beliebig ohne abzureißen oder schmaler zu werden, verlängern. Befindet sich, wie bei Fig. 418, die Flüssigkeit zwischen zwei Streifen in Bewegung, so legen sich die durch Verlängerung der Querstreifen entstehenden neuen Streifen an die schon vorhandenen an und es entsteht schließlich ein breites gestreiftes Band.

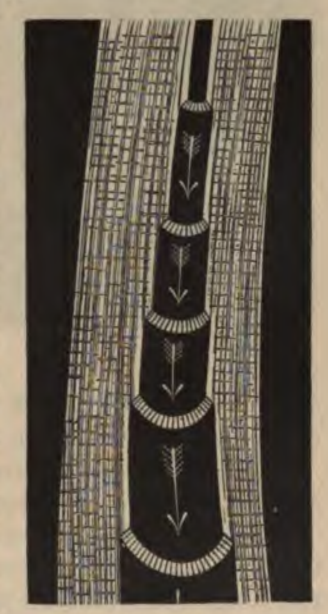


Fig. 418.

*) Siehe hierüber F. Reinitzer, Sitzb. d. Wien. Akad. 47, (1), 182, 1888.

**) Vergl. darüber die Bemerkungen im Anhang.

Eben solche breite gestreifte Bänder entstanden nun, wie die Fig. 419 zeigt, auch um die Elektroden, ziemlich genaue, scharf gegen die übrige Masse abgegrenzte Kreisflächen bildend, auf welchen sich den Schwingungsrichtungen entsprechend*) wie bei Sphärokrystallen ein schwarzes Kreuz zeigte. An der Spitze jeder Elektrode zeigte sich eine lebhafte Wirbelbewegung, die von einem einzigen Punkte ihren Ausgang nahm, also möglicherweise durch eine an diesem Punkte eintretende leuchtende Entladung bedingt war. Direkt beobachten konnte ich eine solche indess nicht.



Fig. 419.

Um die Aenderungen in der convektiven Entladung beim stetigen Uebergang in den Gaszustand zu verfolgen, gedachte ich den in Fig. 348 Bd. I. pag. 817 dargestellten Apparat zu verwenden, wobei Objektträger und Deckglas beseitigt zu denken sind, konnte mir indess den Apparat bis jetzt nicht verschaffen.

Neuerdings hat Bartoli (1886) den Nachweis geführt, dass Methylalkohol immer mehr zunehmende Leitungsfähigkeit bis zur kritischen Temperatur zeigt, wo dieselbe plötzlich verschwindet.

Die Annahme der Existenz einer convektiven Entladung bei Gasen gründet sich in erster Linie auf die Experimente Coulomb's**).

Ueber den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Zerstreuung der Elektricität haben W. Thomson, Blake (1883), Luvini (1886) bei geringem Potentialgefälle, Hittorf (1879), Munck af Rosenschöld (1834) und Marangoni (1881) bei großem Potentialgefälle Untersuchungen angestellt mit dem Resultate, dass feuchte Luft ebenso gut isolirt wie trockene.

*) In der Figur 419 stehen dieselben unter 45° gegen die Axe der Elektrode.

) Hist. de l'ac. roy. des scienc. 1785, p. 612. Ferner beschäftigten sich damit: Dellmann (Schlömilch Zeitschr. **11, 325, 1866), Charault (Compt. rend. **16,** 108, 1860), Warburg (Pogg. Ann. **145,** 578, 1872), Matteucci (Ann. de Chim. et de Phys. (3) **27,** 133; **28,** 385, 1850), Narr (Wiedem. Ann. **5,** 145, 1878; **8,** 272, 1879; **11,** 155, 1880; **16,** 558, 1882) u. A.

Nach neueren Untersuchungen von Giovanni Guglielmo (1887) soll dies indess nicht ganz richtig sein, sondern Conduktoren, welche über 600 Volts geladen sind, sollen in feuchter Luft, namentlich wenn der Dampf dem Sättigungspunkte nahe ist, mehr verlieren als in trockener, und zwar einerlei, welches die Form des Conduktors ist. Der Verlust einer feinen Spitze soll ebenso groß sein, wie der einer Kugel. Hieraus scheint indess zu folgen, dass es sich bei den Versuchen nur um Ableitung von Elektricität durch Stützen gehandelt hat.

Aus den Versuchen Coulomb's schien hervorzugehen, dass die Luftmoleküle in ähnlicher Weise wie Staubtheilchen Elektricität von der Oberfläche geladener Körper fortführen können, indem sie sich gleichnamig elektrisch laden und abgestoßen werden. Schon Faraday (1839) nahm dagegen an, dass die Gase vollkommene Isolatoren seien und ebenso Maxwell (1873). Nach der Ansicht von Warburg (1872) ist die Zerstreuung nicht durch einen Uebergang der Elektricität auf die Lufttheilchen selbst, sondern auf den in der Luft enthaltenen Staub bedingt. Verdünnt man nämlich die Luft, wodurch der Zerstreuungscoefficient kleiner wird, so tritt letzteres nicht sofort ein, sondern erst nach einiger Zeit, was man sich durch das allmähliche Niederfallen von Staubtheilchen erklären kann. Ebenso erfolgt zuweilen die plötzliche Ausströmung erst einige Zeit nach der Entladung, indem sie durch ein zufällig angezogenes, als Spitze wirkendes Staubfäserchen veranlasst wird.

Auch Nahrwold (1887) kommt zu dem Resultate: »dass die aus Spitzen ausströmende Elektricität nicht die Luft selbst statisch elektrisirt, sondern den in ihr suspendirten, aus festen oder flüssigen Körpern bestehenden Staub.«

Später (1888) bemerkt Nahrwold, dass seine Methode überhaupt nicht gestatte, nachzuweisen, dass die Luft nicht elektrisch werden könne, da sie in der Zeit, welche zwischen Ladung und Beobachtung vergeht, ihre Elektricität wieder verloren haben kann.

Hittorf schlägt vor, eine Entscheidung dadurch herbeizuführen, dass man eine elektrisch geladene Kugel längere Zeit nach der von Reuleaux (1876) beschriebenen Methode auf einem staubfreien Luftstrahl schweben lässt und prüft, ob eine Abnahme der Elektrisirung stattfindet.

Bis jetzt liegen Versuche nach dieser Methode nicht vor, indess giebt es viele andere, welche zeigen, dass thatsächlich eine erhebliche elektrische Leitungsfähigkeit in Gasen wenigens bei höherer Temperatur existirt, und da die Gesetze dieser Leitung weder die der metallischen noch der elektrolytischen oder leuchtenden zu sein scheinen, so nimmt man an, dass sie eine convektive ist.

Bereits 1853 fand nämlich Ed. Becquerel, dass erhitzte Gase im Stande sind, selbst den Strom eines einzigen Elementes durchzulassen.

Als Elektroden dienten dabei zwei parallel neben einander in einem langen glühenden Platinrohr ausgespannte Platindrähte. Verdünnung des Gases beförderte die Leitung.

Hittorf (1869) versuchte die Leitung durch Anwendung eines Knallgasgebläses möglichst hoch zu steigern, was indess aus dem Grunde nicht direkt möglich war, weil sich keine hinreichend schwer schmelzbaren Elektroden finden ließen.

Hittorf bemerkt darüber: »Um wenigstens einige Zahlen zu erhalten, habe ich dem Leuchtgase statt reinen Sauerstoffs*) ein Gemenge von 3 Vol. dieses Gases mit 2 Vol. Stickstoff zugeführt und die Lampe benutzt, welche gegenwärtig zum Glasblasen allgemein dient. In dieser Flamme schmelzen die Drähte des Platins zwar auch zu Kugeln, jedoch weniger schnell, wenn der Durchmesser über $^1/_2$ mm beträgt. Ein Bunsen'sches Element gab an dem Galvanometer mit langem Drahte dem astatischen Nadelpaare die bleibende Ablenkung 73°, während in der nichtleuchtenden Bunsen'schen Flamme dieselbe blos 3° betrug.

Später (1881 und 1887) fand Blondlot, dass selbst die nur 70° warme, von einem glühenden Körper aufsteigende heiße Luftsäule im Stande ist, den Strom eines Elementes durchzulassen. Er benutzte einen aus zwei Platinscheiben von 3 cm Durchmesser bestehenden Condensator, welcher mit einer Porzellanglocke überdeckt war, die von oben her geheizt wurde. Die Säulchen, welche die Condensatorplatten trugen, ragten frei in die untere Oeffnung der Glocke hinein, standen also mit dieser nicht in Berührung. Sobald Rothgluth eintrat, vermochte selbst eine elektromotorische Kraft von $^1/_{1000}$ Volt einen Strom zwischen den beiden Condensatorscheiben zu erzeugen. Die Stromintensität war nicht genau der elektromotorischen Kraft proportional, sondern wuchs mit dieser.

Blondlot ist der Ansicht, dass die Entladung eine convektive ist und dass der Einfluss der Temperatur bedingt sei durch Entfernung der adsorbirten Gasschichten auf den Elektroden.

Borgmann (1886) benutzte ein ähnliches System von vier Flammen (vergl. Bd. I. pag. 837), wie ich es selbst (1880) bei Untersuchung der mikroskopischen Entladungen gebraucht hatte, um durch eingeschaltete Galvanometer zu zeigen, dass ein solcher durch zwei Luft-Strecken mit Flammenelektroden unterbrochener Stromkreis dennoch als geschlossener zu betrachten sei, da die Galvanometer alle denselben Strom angaben. Wurde zwischen die Flammen ein isolirter Schirm eingeschoben, so verminderte sich die Stromintensität um 1,45 Mal für Glas und 1,25 Mal für Metall. Ein abgeleiteter Metallschirm schwächte die Galvanometerablenkung sehr beträchtlich.

---

*) »Wobei die Elektroden zu rasch abschmelzen oder verbrennen.«

Eine zwischen zwei Flammen aufgestellte Magnetnadel wurde ebenso abgelenkt, wie durch einen Strom in metallischem Leiter.

Wurden intermittirende Ströme und statt der Galvanometer Telephone angewandt, so kamen die letzteren zum Tönen.

Buchanan (1887) führte Messungen über den Ladungsverlust eines Condensators aus, dessen Belegungen mit zwei isolirten Platinblechen oder Messingkugeln verbunden waren, zwischen welchen eine schmale Gasflamme brannte.

Obschon nun durch diese und andere Versuche, die noch später besprochen werden, die Leitungsfähigkeit der erhitzten Gase außer Frage gestellt ist, so ist dadurch doch nicht direkt erwiesen, dass die Leitung eine convektive ist.

Aus einem Versuche von Braun (1878), wonach die Verbreitung von leuchtenden Metalldämpfen in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners beim Durchgang eines Stromes nicht gestört wird, scheint sogar geradezu das Gegentheil hervorzugehen.

H. Preece (1885) setzte in eine Glühlampe eine Elektrode aus Platin ein und verband diese, sowie die Leitung zum Kohlenfaden mit einem Galvanometer. Sobald eine gewisse Glühintensität erreicht war, zeigte das Galvanometer einen abgeleiteten Strom an, doch nur dann, wenn die Platinelektrode so eingesetzt wurde, dass man von ihr im Vacuum eine gerade Linie bis zum Kohlenbügel ziehen konnte. Er vermuthet, dass die zerstäubten Kohletheilchen die Ursache des derivirten Stromes sind.

Nahrwold (1887) ist der Ansicht, »dass von einem glühenden Platindrahte feine Theilchen fortgeschleudert werden, welche sich in der umgebenden Luft zerstreuen und auf diese Weise staubfreie, für die Aufnahme von Elektricität aus Spitzen nicht geeignete Luft wieder ladungsfähig machen, woraus denn folgt, dass auch die aus einem glühenden Platindrahte ausströmende Elektricität nicht die Luft selbst statisch elektrisirt, sondern die als Luftelektricität beobachteten Ladungen ihren Sitz auf den von dem glühenden Drahte fortgeschleuderten oder bereits in der Luft befindlichen, nicht gasförmigen Theilchen haben.«

Einigermaßen ließe sich vielleicht über die Möglichkeit derartiger Erklärungsversuche ein Urtheil gewinnen, wenn man eine Berechnung darüber ausführte, ob die Capacität des thatsächlich losgelösten Staubes ausreicht, die beobachtete Fortführung von Elektricität zu ermöglichen.

Es muss hiernach weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, die Frage über die Natur der Leitung heißer Gase und der Zerstreuung der Elektricität zu entscheiden.

Da sich die Leitungsfähigkeit der Flammengase, wie Hittorf gezeigt hat, wesentlich erhöht, wenn man die Elektroden mit verdampfenden Salzperlen versieht, so könnte man auch auf die Vermuthung kommen,

dass nicht nur fester Staub, sondern auch entweichende Dämpfe Elektricität fortzuführen vermöchten.

Nach den Untersuchungen von Blacke nahm man früher an, dass Dämpfe elektrisirter Flüssigkeiten keine Elektricität fortführen könnten. Exner (1886) wies indess in neuester Zeit nach, dass wenigstens Alkohol und Aetherdampf solche convektive Entladung beobachten lassen, ja Lecher (1887) vermochte die Erscheinung selbst bei Wasser zu beobachten. Nothwendig war indess, dass das Wasser sehr stark (bis zu 25 000 Volts) elektrisirt war und selbst dann waren die fortgeführten Elektricitätsmengen nur sehr gering. Wurde das Wasser wieder entladen, so ließ sich in der Nähe desselben elektrisirter Wasserdampf in der Luft nachweisen, welcher eine längere Zeit freischwebende Wolke bildete.

b) Leuchtende Entladung.

I. Der elektrische Wind.

Wenn nun auch über die Natur der Zerstreuung der Elektricität Unklarheiten bestehen mögen, so scheint mir die Existenz zweier verschiedener Entladungsarten in Gasen nichtsdestoweniger sicher erwiesen und ich glaube an dem früher (1885) ausgesprochenen Satze: »Es giebt zwei Arten von Entladung in Gasen, die convektive und die leuchtende; bei höherer Temperatur (z. B. beim elektrischen Bogenlicht) ist die erstere die vorherrschende«, auch jetzt noch festhalten zu dürfen.

In Uebereinstimmung damit stehen namentlich die neueren Beobachtungen von Hittorf (1883) über die Aenderung der leuchtenden Entladung mit der Temperatur, dass nämlich trotz der immer zunehmenden Stromstärke die Leuchtkraft abnimmt.

Hittorf (1883) selbst bemerkt:

»Haben endlich die Gase die Temperatur, bei welcher feste Körper weiß glühen, angenommen, so bleiben sie beim Durchgang elektrischer Ströme, selbst wenn die Intensität derselben mehr als zwei Ampère beträgt, auf der ganzen Bahn dunkel, die Entwickelung sowohl des positiven, wie des negativen Lichtes findet nicht mehr statt.«

Hittorf fasst allerdings die Erscheinung so auf, dass nur eine einzige Entladungsart vorhanden sei und das Leuchten ein unwesentlicher, nur nebenhergehender Vorgang, welcher bei hohen Temperaturen unmöglich wird.

Nach meiner Ansicht hingegen sind hier zweierlei gleichzeitig stattfindende Entladungsprozesse wohl zu unterscheiden, die dunkle Entladung (Zerstreuung der Elektricität) und die leuchtende, welch letztere nur dann eintreten kann, wenn das Potentialgefälle einen bestimmten

Werth erreicht, ganz ebenso, wie bei festen und flüssigen Körpern. Auch bei hoher Temperatur kann ein Gas in sehr intensives Leuchten gebracht werden, falls nur durch Zerstreuung nicht so viel Elektricität entladen wird, dass das zur leuchtenden Entladung nöthige Potentialgefälle unerreicht bleibt, wie dies ja die Funken einer elektrischen Batterie und die Erscheinung des Blitzes lehren. Dass nun bei Erhöhung der Temperatur das Leuchten bei ungeänderten Versuchsumständen aufhört, scheint mir darauf zu beruhen, dass »Temperaturerhöhung die Zerstreuung oder Fortführung der Elektricität auf mechanischem Wege (Convektion) ganz außerordentlich begünstigt, so dass das zur leuchtenden Entladung nöthige Potentialgefälle im Allgemeinen nicht mehr erreicht wird«. (O. L. 1884.)

Mit diesem Erklärungsversuche stimmen sehr gut die Ergebnisse neuerer Untersuchungen von Cardani (1888) überein, welche dahin zielten, den Einfluss der Temperatur auf das Entladungspotentialgefälle zu ermitteln, und zwar unabhängig von den Dichteänderungen der Luft, d. h. bei constantem Volumen.

Es ergab sich, dass dieser Einfluss innerhalb der Versuchsgrenzen (bis 250°) sehr gering war, denn die mittelst des Elektrometers gemessene Potentialdifferenz zwischen zwei Kugeln, zwischen welchen die Entladungen einer Holtz'schen Maschine übergingen, blieb fast constant; dagegen musste, um Funken zu erhalten, die Maschine immer rascher gedreht werden und bei den höchsten Temperaturen war es nur noch schwer möglich, die zu Entladung nöthige Spannung zu erreichen. Während also die Funkenentladung durch die Temperatur nicht wesentlich beeinflusst wurde, nahm die Zerstreuung sehr rasch mit derselben zu.

Bei den schon oben erwähnten Versuchen von Narr wurde eine geladene isolirte Kugel im Innern eines metallenen Gehäuses aufgehängt und die Elektricitätsverluste beobachtet. Es ergab sich unmittelbar nach der Ladung eine plötzliche starke Ausströmung (leuchtende Entladung), dann ein langsamer allmählicher Verlust, den Narr als convektive Entladung deutet.

Narr (1888) hat neuerdings in modificirter Form seine Versuche wieder aufgenommen, indem er das Metallgefäß, in welchem die elektrisirte Kugel aufgehängt wurde, nicht direkt mit der Erde verband, sondern unter Zwischenschaltung einer Luftschicht (Zwischenraum zwischen dem Gefäß und einer dasselbe umgebenden geometrisch ähnlichen Hülle). Die Luftschicht vermochte die Elektricität zu leiten und zwar in gleicher Weise, mochte ihr Druck 720 mm oder nur 1 mm betragen.

Ueber die leuchtenden Ausströmungen äußert sich Faraday wie folgt: »Wenn das Ende eines isolirten Stabes in die Mitte eines Zimmers hineinragt, so findet zwischen ihm und den Wänden des Zimmers, quer

durch das Dielektricum, die Luft, eine Vertheilung statt, und die Linien der Vertheilungskraft häufen sich auf jenes Ende in größerer Menge als irgendwo, oder die Lufttheilchen am Ende des Stabes werden höher polarisirt, als an irgend einer anderen Stelle des Stabes. Die in Querschnitten auf den Linien der Vertheilungskraft liegenden Lufttheilchen sind am wenigsten polarisirt in Schnitten gegen die Wände hin und am meisten polarisirt in denen näher am Ende der Drähte; so kann es wohl geschehen, dass ein Theilchen am Ende des Drahtes sich in einer Spannung befindet, die unmittelbar in Entladung übergeht, während die nur wenige Zoll davon entfernten in ihrer Spannung noch unter diesem Punkte sind. Gesetzt aber, der Stab sei positiv geladen, und ein ihm nahes Lufttheilchen A sei polarisirt, habe demnach seine negative Kraft gegen den Stab und seine positive Kraft von ihm abgekehrt. Im Augenblick, da eine Entladung stattfindet zwischen der positiven Kraft des der Luft gegenüberstehenden Stabtheilchens und der negativen Kraft des dem Stab zugewandten Lufttheilchens, wird das ganze Lufttheilchen positiv elektrisirt, und wenn im nächsten Augenblick der entladene Stab, vermöge Zuleitung von der hinteren Metallfläche, seinen positiven Zustand wieder annimmt, wirkt er nicht nur auf das Theilchen jenseits A, indem er A wieder in den Polarisationszustand versetzt, sondern A selbst übt vermöge seines Polarisationszustandes eine besondere Vertheilungswirkung auf diese entfernteren Theilchen aus, und demzufolge ist die Spannung zwischen A und B so erhöht, dass auch dort eine Entladung stattfindet, so gut wie zwischen dem Metall und A . . . . .«

So wird bis zu einer gewissen Grenze (so wie in den Figg. 354 u. 355 Bd. I. auf Seite 827 u. 828 dargestellt ist) die Entladung immer weiterschreiten, schließlich aber an einer bestimmten Luftschicht erlöschen, worauf nun aber diese, weil sie mit der der Spitze gleichnamigen Elektricität geladen ist, von der Spitze als elektrischer Wind abgestoßen wird, während die Spitze selbst einen entsprechenden Gegendruck erfährt, der in bekannter Weise in der Drehung des Flugrades*) zum Ausdruck kommt.

Ist nun nicht nur leuchtende Entladung, sondern auch Zerstreuung möglich, so wird auch diese schon vor Eintritt der leuchtenden Entladung eine Art elektrischen Wind erzeugen können und es wäre nicht unmöglich, dass sich derselbe durch hinreichend feine Mittel nachweisen ließe.

Ich habe einige Versuche in dieser Hinsicht ausgeführt, konnte indess zu sorgfältigen Beobachtungen noch keine Gelegenheit finden.

Ein aus Goldpapierröhren und feinen Nähnadeln verfertigtes vier-

*) Ueber das Flugrad vergl. Hamilton (Phil. Trans. **51**, 905, 1760), Kimmersley (Phil. Trans. **51**, 86, 1762), Melde (Zeitschr. f. Instrum. **1**, 76, 1881) und Kämpfer (Wiedem. Ann. **20**, 601, 1883).

theiliges Flugrad wurde in einem mit Stanniol ausgekleideten Kasten bifilar aufgehängt und die Ablenkung bei Elektrisirung mittelst Spiegel und Fernrohr beobachtet. Die Zuführung der Elektricität geschah durch Ableitung von einer Kugel eines Funkenmikrometers, der zwischen den einen Pol einer Influenzmaschine *c* und die Erdleitung *de* eingeschaltet war. Auch auf der Leitung zum Flugrad wurde ein Funkenmikrometer *a* angebracht, dessen Kugeln aber durch Spitzen ersetzt (Fig. 420). Das erste Funkenmikrometer wurde alsdann so regulirt, dass bei mäßiger Entfernung der Spitzen des zweiten eine schwache Ablenkung eintrat. Die Spitzen des letzteren blieben dabei vollkommen dunkel. Die Ablenkung wurde stärker, als deren Entfernung vermindert wurde. Sobald aber ein Leuchten sichtbar wurde, erfolgte plötzlich so starke Ablenkung, dass die ganze Scala aus dem Gesichtsfelde verschwand. Es musste somit vor der leuchtenden eine weit schwächere convektive (dunkle) Entladung stattgefunden haben.

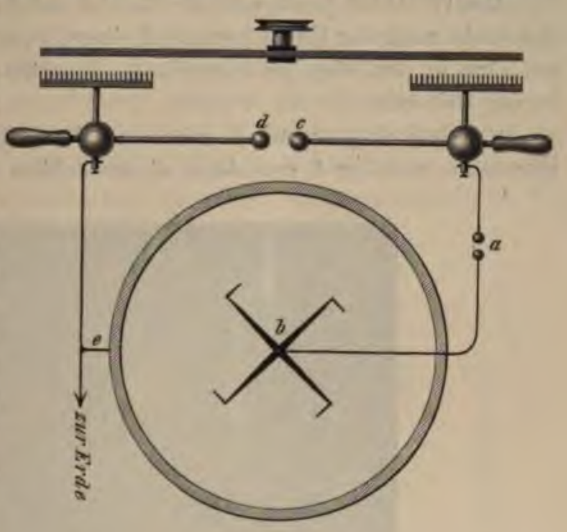
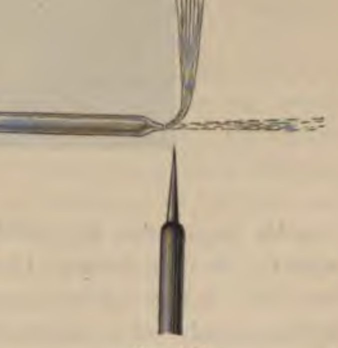


Fig. 420.

Die von einer gewissen Quantität Luft fortgeführte Quantität von Elektricität ist eine relativ sehr bedeutende, denn obgleich eine feine Spitze im Stande ist, den ganzen Strom einer Influenzmaschine zu entladen, ist die Geschwindigkeit des elektrischen Windes eine sehr mäßige, etwa derjenigen ausströmenden Leuchtgases vergleichbar.


Fig. 421.

Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, leitete ich über eine elektrisch glimmende Spitze einen Gasstrom (Luft, Leuchtgas, Kohlensäure) und beobachtete denselben mittelst des Schlierenapparates. Es zeigte sich eine energische Ablenkung desselben, wie sie Fig. 421 darstellt, wobei der ursprüngliche Strahl punktirt angedeutet ist.

Schon Beccaria ließ in ähnlicher Weise Rauch von brennendem Phosphor durch den elektrischen Wind fortblasen, wobei aber möglicherweise noch eine elektrische Abstoßung der Rauchtheilchen an sich hinzukommt.

Holtz (1880) bestimmte die Geschwindigkeit des elektrischen Windes theils nach der Umdrehungszahl eines Flügelrädchens, theils nach dem auf eine in den Weg gestellte Fläche ausgeübten Druck zu etwa 2,43 m in der Sekunde.

v. Obermayer und v. Pichler (1886) bedienten sich eines Anemometers, welcher 4 cm hinter einem Schirm aus Drahtnetz angebracht



Fig. 422.

wurde, gegen das der elektrische Wind hinströmte. Bei Stromstärken von 6, 12 und 18 mal 10^{-5} Ampère ergaben sich Geschwindigkeiten von 1,5, 1,9 und 2,4 $m.^{1}$ $sec.^{-1}$, gleichgültig ob die den Wind erzeugende Spitze positiv oder negativ war. Ein Bündel aus 4, ein Quadrat von 4 mm Seite bildenden Spitzen ergab bei 6,3, 12,5 und 18,8 mal 10^{-5} Ampère die Geschwindigkeit 1,52, 2,03 und 2,63 $m.^{1}$ $sec.^{-1}$. Im letzteren Falle war 2 m hinter dem Schirm die Geschwindigkeit noch nahezu 1 m bei etwa 26 cm Breite des Luftstromes.

Die Möglichkeit einer dunkeln convektiven Entladung scheint mir

auch aus einer Reihe von Versuchen hervorzugehen, die ich in der Absicht ausführte, auf möglich einfache Weise das zum Eintritt der leuchtenden Entladung nöthige Gefälle zu bestimmen.

Man denke sich nämlich in der Nähe eines freistehenden Conduktors eine hohle Glaskugel mit dem zu untersuchenden Gase befindlich, in welchem das Entladungspotentialgefälle bedeutend geringer sein möge, als in der umgebenden Luft. Nun werde der Conduktor plötzlich geladen, so dass in dem umgebenden Medium dielektrische Polarisation eintritt, wie sie durch das System von Niveau- und Kraftlinien in Fig. 422 dargestellt wird. Während nun dieser Polarisationszustand anfänglich sich überall fast gleichmäßig herstellt, wird schließlich in der Glaskugel an der dem Conduktor zugewandten Seite das Entladungsgefälle erreicht, es müsste also dort plötzlich leuchtende Entladung eintreten, die alsbald rasch durch die ganze Kugel hindurch fortschreitet und dabei in gleichem Schritte das Kraftliniensystem ändert, so wie es in der Figur für einen bestimmten Moment der Ausbreitung der Entladung zu fixiren versucht wurde.

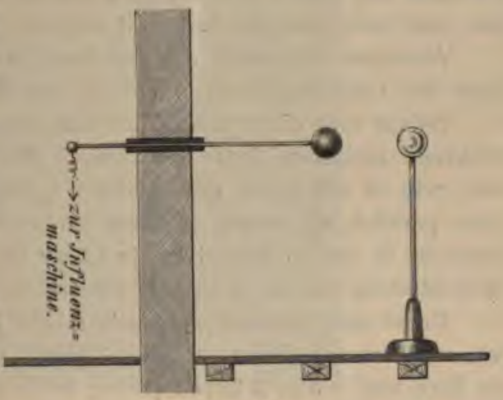


Fig. 423.

Den grobpunktirten, kraftlinienfreien Raum hat die Entladung bereits durchschritten. Ist sie vollendet, so ist der ganze Hohlraum der Glaskugel frei von Kraftlinien, der Polarisationszustand im Gase ist verschwunden.

Bei Ausführung des Versuches wurde eine hohle Glaskugel auf etwa 1 mm evacuirt, zugeschmolzen und alsdann einem freistehenden kugelförmigen Conduktor genähert, welcher durch eine längere (die Wand des Zimmers durchdringende) Leitung mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers verbunden war (Fig. 423). So oft zwischen den Kugeln des letzteren ein Funke übersprang, begann die Glaskugel zu leuchten, obschon ihre Entfernung vom Conduktor mehrere Decimeter betrug. Das Leuchten wurde offenbar durch den Rückschlag verursacht, dieser hat aber eine vorhergehende Scheidung der Elektricität im Inneren der Glaskugel zur Voraussetzung, und dieser Scheidungsprozess verlief nicht, wie eben angenommen, als leuchtende Entladung, sondern durchaus ohne Lichterscheinung, selbst als die Kugel unmittelbar mit dem Conduktor in Berührung gebracht wurde. Falls nicht etwa adsorbirte Feuchtigkeitsschichten auf der Glaswand eine Rolle spielen, dürfte auch hier-

durch die Existenz einer dunkeln convektiven Entladung als erwiesen gelten.

Wurde eine solche Kugel in ein isolirendes, mit Petroleum gefülltes Gefäß gebracht, so änderte sich der Radius der Wirkungssphäre kaum merklich. Er wurde sichtlich verkleinert, wenn die Kugel auf ihrer Außenseite benetzt oder mit Glycerin bestrichen wurde, das Leuchten hörte fast ganz auf, wenn man sie zum größten Theil mit Stanniol beklebte oder vollständig in ein Gefäß mit Wasser eintauchte. In letzterem Falle leuchtete nur die Stelle, an welcher die Kugel an dem isolirenden Stiel (Siegellackstange) befestigt war.

Capillarröhren leuchten weit intensiver, als solche von größerem Durchmesser und das Licht ist allenthalben gleich intensiv, wenn auch das Rohr sehr lang ist und weit aus der Wirkungssphäre herausragt.

Annähern leitender, mit der Erde in Verbindung stehender Körper lässt das Leuchten schon außerhalb der Wirkungssphäre eintreten.

Nähert man eine solche Röhre den Conduktoren der Influenzmaschine, während zwischen denselben Funken überspringen, so tritt das Leuchten, wie zu erwarten, mit größerer Intensität auf, wenn das Rohr der Axe parallel, als wenn es dazu senkrecht steht. In der senkrechten Lage ist es um so intensiver, je näher es dem einen Conduktor, in der Mittelstellung ist die Helligkeit nahezu verschwindend. (O. L. 1884.)

Ueber das Entladungspotentialgefälle liegt eine Reihe von Versuchen vor von Crosse (1840), Gassiot (1844), Hittorf (1874), Warren de la Rue und Hugo Müller (1875, 1876 und 1877), W. Thomson (mit Smith und Ferguson) (1860), Macfarlane (1877 und 1880), Macfarlane und Playfair (1877), Chrystal (1882), Baille (1882) und G. C. Foster und Pryson (1884).

Nach Warren de la Rue und H. Müller (1884) besteht zwischen Schlagweite und Potentialdifferenz folgende Beziehung:

A. Elektroden zwei Platten:

Volt:	1000	2000	6000	9000	12 000	15 450
mm:	0,205	0,660	1,473	2,495	3,566	5,029.

B. Elektroden zwei parabolische Spitzen:

mm:	0,173	1,282	6,845	11,602	15,243	18,500.

Dass zwischen Spitzen eine andere Potentialdifferenz als zwischen Platten nöthig sein muss, geht sofort aus der Betrachtung des Systems der Niveau- und Kraftlinien für die beiden Fälle hervor, welches ich in den Fig. 424 *a* und *b* darzustellen versuchte habe. Die untere Curve gibt dabei jeweils die graphische Darstellung der Potentialhöhe auf den verschiedenen Punkten der Axe.

Wie man sieht ist das Gefälle nur zwischen Platten ein constantes, man kann also nur aus der ersten Versuchsreihe den Werth des Ent-

lungspotentialgefälles ohne weiteres berechnen. Dasselbe beträgt im ttel für gewöhnliche Luft 3584 Volts pro Millimeter.

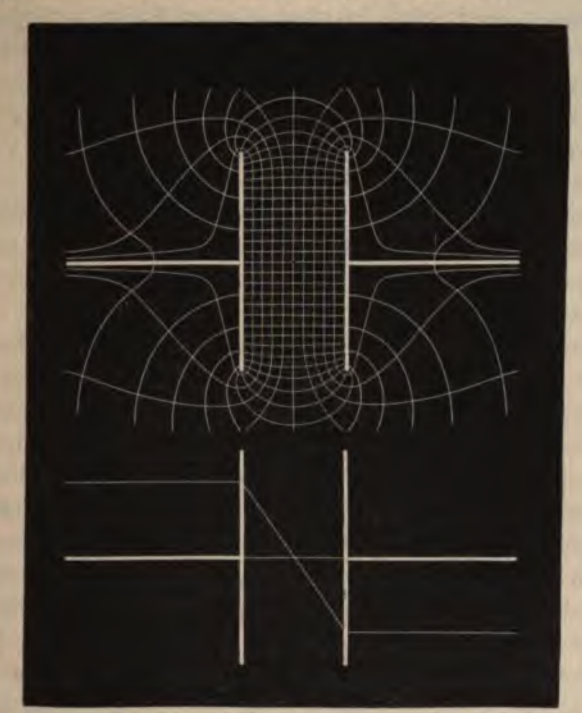


Fig. 424 *a*.

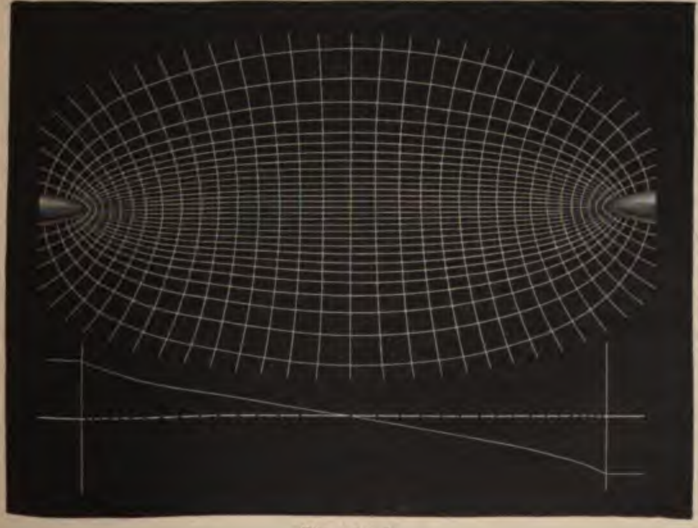


Fig. 424 *b*.

Es muss dabei allerdings hinzugefügt werden, dass dies nur für den ersten Funken gilt. Durch die Entladung selbst wird das Gas, wie später noch besprochen wird, in mannigfacher Weise verändert und die späteren Entladungen erfordern deshalb ein anderes, wohl stets geringeres, dem veränderten Gase entsprechendes Potentialgefälle.

Je nach der Schnelligkeit der Elektricitätszufuhr zu den Elektroden kann die Anzahl der Entladungen pro Sekunde eine sehr verschiedene sein. Sie kann selbst sehr große Werthe annehmen.

So genüge es auf die von Feddersen u. A. untersuchten oscillatorischen Entladungen der Leydener Flasche hinzuweisen und auf die Untersuchungen von H. Hertz (1887) über sehr schnelle elektrische Schwingungen.

Die Entladungen des Schliessungs- und Oeffnungsinduktionsstromes sind wie Donders (1868) und Nyland (1870) mittelst des Phonautographen und Wüllner (1874) mittelst des Drehspiegels nachgewiesen haben, stets aus einer großen Reihe in regelmäßigen Intervallen auf einander folgenden Entladungen zusammengesetzt. Nach den Beobachtungen von Lecher kann sogar der Lichtbogen nachweisbar intermittirend sein und viele Physiker (auch der Verfasser) halten das Zustandekommen einer wirklich continuirlichen leuchtenden Entladung überhaupt für unmöglich, so dass die Anzahl der Entladungen pro Sekunde in vielen Fällen, wo sich die Intermittenzen nicht direkt nachweisen lassen, eine ungemein hohe sein muss, vergleichbar mit der Zahl der Aetherschwingungen, wie sie die Undulationstheorie des Lichtes annimmt*).

Gassiot erhielt mit einer großen galvanischen Batterie anfänglich ebenfalls nur diskontinuirliche Entladungen, später erhielt er die Entladungen mit einer Kette von 3360 Elementen (Kupfer, Zink, Kochsalz) anscheinend continuirlich.

Ebenso nach ihm Hittorf mit einer sehr großen Batterie von Chromsäuretauchelementen. Hittorf gelangte durch diese Versuche zu der Ansicht, dass thatsächlich eine stetige leuchtende Entladung möglich ist und zwar auf Grund folgender Beobachtungen:

1) dass ein rotirender Spiegel die Lichterscheinung nicht in einzelne Funken auflösen kann;

2) dass die Entladung bei Berührung der Röhre mit der Hand nicht abgelenkt wird, wie es bei diskontinuirlichen Entladungen der Fall ist;

3) dass kein spontaner Wechsel im Aussehen der Lichterscheinung eintritt, wie ihn wirklich diskontinuirliche Entladungen zeigen;

4) dass ein eingeschalteter Condensator beim Eintritt der continuirlichen Entladung plötzlich aufhört zu tönen;

---

*) 450 Billionen für rothes, 728 Billionen für violettes Licht.

5) dass der Lichtbogen sofort erlischt, wenn einmal aus irgend einer Ursache eine Unterbrechung eintritt;

6) dass ein eingeschalteter Induktionsapparat keine inducirten Ströme gibt.

Gegen alle diese Gründe lassen sich indess Einwände geltend machen, wie H. Hertz (1883) gezeigt hat.

H. Hertz (1883) selbst führte auf mannigfaltige Weise mittelst einer Batterie von 1000 sekundären Planté'schen Elementen den Nachweis, dass beim Durchgang des Stromes einer solchen Batterie durch ein Geißler'sches Rohr in den Schließungsdrähten der Strom ein vollkommen continuirlicher ist, so dass wenn die Entladung eine intermittirende ist und wenn man von der wirklich continuirlichen dunkeln convektiven Entladung absieht, angenommen werden müsste, dass nur die Elektroden sich in rascher Folge entladen und von Neuem laden, ähnlich wie aus einem Wasserbehälter das Wasser tropfenweise ausfließen kann, während in den Zuleitungsröhren der Wasserstrom ein ganz stetiger ist. Aus der beobachteten Stromintensität und der Capacität der Elektroden lässt sich dann die Anzahl der Einzelentladungen pro Sekunde berechnen, wobei allerdings (nach Hertz) schon die niedrigste Schätzung viele Tausend Millionen ergiebt.

Für Diskontinuität der Gasentladungen spricht namentlich die Beobachtung von Hittorf (1883 und 1884), dass die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden nahezu constant bleibt, wenn auch die Stromintensität sich innerhalb weiter Grenzen ändert.

Hertz sucht indess durch ein Analogon mit stetigen Strömen nachzuweisen, dass ein sicherer Schluss hieraus nicht gezogen werden kann. A und B (Fig. 425) seien zwei plattenförmige Elektroden. An A hänge an einer Spiralfeder ein Gewicht α, welches unten mit einem schlecht leitenden Ueberzug β versehen ist. Ist nun die Potentialdifferenz zwischen A und B unterhalb eines gewissen Werthes a, so vermag die Platte B das Gewicht α nicht bis zur Berührung herunter zu ziehen, es geht also überhaupt kein Strom durch die Vorrichtung hindurch. Vermag die Elektricitätsquelle wohl die Spannungsdifferenz a zu erzeugen, nicht aber einen derselben entsprechenden stetigen Strom zu unterhalten, so wird das Gewicht nach vorübergehender Anziehung wieder zurückschnellen, abermals angezogen werden u. s. w. in um so rascherem Tempo, je reichlicher die Elektricität zuströmt, d. h. je geringer der Widerstand im Schliessungskreise. Bis zu einer gewissen Grenze kann so die Schwingungszahl und somit die Anzahl der Entladungen in der Sekunde

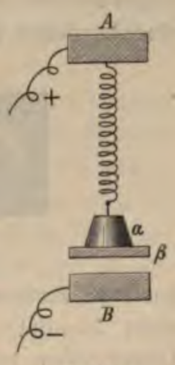


Fig. 425.

immer mehr gesteigert werden, bis schließlich das Gewicht sich nicht mehr loszureißen vermag und die intermittirende Entladung plötzlich in eine stetige übergeht.

Nimmt man nun ferner an, dass zwischen den beiden Platten sich sehr viele solche Spiralfedern mit Gewichten befinden, so wird eine Steigerung der Potentialdifferenz über den Werth a hinaus unmöglich sein, denn falls er auch nur wenig darüber steigen würde, würde ein zweites Gewicht angezogen und dadurch eine neue Verbindung hergestellt, durch die der Ueberschuss an Elektricität wieder abströmen kann.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Entladung in Gasen, weil stetig, vergleichbar sein müsse der metallischen und elektrolytischen Leitung und dass nur an den Elektroden speziell der Kathode ein Uebergangswiderstand bestehe, kommt Hittorf zu dem Schlusse, dass es auch möglich sein müsse, in einem Gase durch sehr geringe elektromotorische Kräfte in sich zurücklaufende Ströme zu erhalten. Er bemerkt darüber:

Um in Vacuumröhrchen einen in sich selbst zurücklaufenden Induktionsstrom zu erhalten »umgibt man dieselben mit einer Spirale, welche aus einem mit Guttapercha bekleideten Kupferdraht gewickelt ist. Der von mir benutzte Draht war 1 mm dick und gegen 3 m lang. Lässt man durch denselben eine Leydener Flasche sich entladen, so füllt sich das Innere der Röhre momentan mit demselben blauen Lichte, welches beim Weißglühen der Kathode erhalten wurde.«

Es scheint mir indess nicht wahrscheinlich, dass man aus diesem Experimente auf Induktionströme schließen darf. Entladet man nämlich eine Leydener Flasche durch einen sehr dünnen Draht im vollkommen



Fig. 426.

finsteren Zimmer (so dass auch der Funke verdeckt ist und sein Licht nicht blendet), so sieht man den Draht der ganzen Länge nach mit Lichtstrahlen besetzt, wie Fig. 426 zeigt, es tritt eine sogenannte Seitenentladung nach der Luft ein, wie schon van Marum bei seiner großen Elektrisirmaschine beobachtete*).

Nähert man dem Drahte seitlich einen abgeleiteten Draht, so springt auf diesen ein Funke über. Biegt man den Draht zu einer Ω-förmigen

*) Siehe Gehler's Wörterbuch **3**, 459.

Oese, so springt der Funke zwischen Anfang und Ende der Biegung über, wie schon Priestley (1769) beobachtete, als ob der Widerstand des Drahtbogens größer wäre wie der der Luftstrecke.

Alle diese Erscheinungen dürften auf die gleiche Ursache zurückkommen; in den Vacuumröhrchen findet die Seitenentladung indess leichter statt als in Luft.

Foeppl (1888) stellte sich einen Induktionsapparat her, dessen Spiralen, sowie auch die Windungen des Galvanometers, aus engen Vacuumröhren bestanden. Es wurde nicht die mindeste Wirkung erhalten, dagegen eine sehr kräftige, wenn die Vacuumspiralen durch gleichgestaltete Kupferspiralen ersetzt wurden.

Mit Rücksicht darauf, dass die sogenannte stetige leuchtende Entladung in Folge der durch sie selbst hervorgebrachten hohen Temperatur stets von einer sehr erheblichen dunkeln convektiven Entladung (Zerstreuung) begleitet sein wird, wodurch zum Theil die Resultate von Hittorf und Hertz erklärlich werden, glaube ich hiernach auch jetzt noch an meiner früheren Ansicht: »Die leuchtende Entladung ist in allen Fällen intermittirend«, festhalten zu dürfen.

Bei der außerordentlichen Schnelligkeit, mit welcher sich der Prozess der leuchtenden Entladung vollzieht, die wohl derjenigen der Fortpflanzung des Lichtes vergleichbar ist, lässt sich gut denken, dass die Einzelentladungen so schnell sich folgen können, dass unsere Beobachtungsmittel nicht ausreichen, dieselben zu trennen; vielleicht auch vollzieht sich der Entladungsprozess in einem Gase, wenn er überhaupt eintritt, rascher als die Strömung im Metall, sodass die Schwankungen der Stromintensität, die in der Nähe der Elektroden noch bemerkbar wären, in einiger Entfernung davon unmerklich werden.

Auf letztere Möglichkeit scheint auch eine Beobachtung von Gaugain (1855) hinzuweisen, welcher fand, dass eine Scheidewand aus Stanniol in einem sehr stark evacuirten Rohr sich auf der einen Seite als Anode, auf der andern als Kathode verhält, dagegen nicht mehr, wenn ein Loch darin angebracht wird. Die Entladung geht dann durch diese Oeffnung hindurch, trotz des scheinbar viel geringeren Widerstandes der gleichdicken Metallschicht.

II. Positive und negative Entladung.

Nach Biot (1816) und Palmieri (1881) sind die Zerstreuungsverluste bei positiver und negativer Elektricität bei geringen Ladungen gleich, bei starken werden sie dagegen nach Matteucci (1850) für die negative Elektricität größer, diese scheint also leichter an die Luft übertragen werden zu können, als die positive.

Faraday (1839) (in Nr. 1501 seiner Untersuchungen) äußerte sich

bezüglich der leuchtenden Entladung in gleichem Sinne: »Die Schlüsse, zu welchen ich gelange, sind: erstlich, dass wenn zwei gleiche in Luft befindliche kleine leitende Flächen elektrisirt sind, die eine positiv, die andere negativ, die negative bei einer etwas geringeren Spannung als die positive sich gegen die Luft entladen kann; zweitens, dass, wenn die Entladung stattfindet, in jeder Zeit weit mehr von der positiven Fläche als von der negativen übergeht.«

Nach Warren de la Rue und H. Müller erscheint die Entladung einer Chlorsilberbatterie von 8040 Elementen im rotirenden Spiegel bei positiver Spitze und negativer Platte aus einzelnen Bildern bestehend, im umgekehrten Falle als continuirliches Lichtband. Ein auf die Platte gelegtes Stück Löschpapier adhärirt stärker, wenn die Spitze negativ, als wenn sie positiv ist.

Holtz (1876 und 1880) beobachtete, dass ein kleines Flügelrädchen (Windmühle) stärkeren Antrieb durch den positiven als den negativen elektrischen Wind (bei Anwendung einer Influenzmaschine) erhielt.

Nach Hittorf*) (1879) hört das elektrische Flugrad auf zu laufen, sobald die Entladungsintensität einen genügend hohen Werth erreicht. Bei positiver Elektrisirung geschieht dies erst bei 9 mm Druck, bei negativer schon bei 40 mm.

Bichat (1887) fand bei einem eigenthümlich eingerichteten elektrischen Flugrad, dass die Drehung bei einem Potential von 69,1 CGS für positive, 63,2 für negative Elektricität beginnt.

Auch Nahrwold (1887) kommt zu dem Resultate, dass bei gewöhnlicher Temperatur negative Elektricität von hohem Potentiale leichter aus festen Leitern in atmosphärische Luft ausströmt als positive.

Bei höherer Temperatur treten polare Unterschiede beim Ausströmen der Elektricität ebenfalls auf, doch in anderem Verhältnis wie bei gewöhnlicher, zuweilen geradezu im entgegengesetzten Sinne.

Hittorf (1869) bemerkt darüber: »Befindet sich die Bunsen'sche Flamme durch zwei Drähte von Platin in den Schließungsbogen einer galvanischen Kette eingeschaltet, so erhält man dieselbe Ablenkung des Galvanometers, wie verschieden auch der Abstand der Elektroden ist, wenn die Kathode ihre Stelle unverändert behauptet. Erst wenn der positive Draht aus dem heißen Kegel in die kalte Umgebung gelangt, geht die Nadel zurück. Dieser Versuch zeigt, dass der Widerstand der Flammensäule gegen denjenigen verschwindet, welcher in der Umgebung der Kathode auftritt. Man darf nicht so verfahren, dass die Kathode verschoben wird, indem alsdann sehr verschiedene Ausschläge erhalten werden.«

---

*) Hittorf, Wiedem. Ann. 7, 556, 1879.

Nach Macfarlane und Rinotul (1882) ist die zur Entladung einer Metallplatte gegen die Flamme eines Bunsen'schen Brenners nöthige Potentialdifferenz geringer, wenn die Platte positiv, somit der Brenner negative Elektrode ist.

Ganz ähnliches beobachtete Hittorf (1883), als er in ein U-förmiges Glasrohr einerseits Goldblättchen, wie bei einem Elektroskop, andererseits einen Kohlenbügel einbrachte, der durch eine galvanische Batterie zum Glühen erhitzt werden konnte.

»Nachdem die Luft durch die Quecksilberluftpumpe aus der Röhre möglichst entfernt war, wurden die Goldblättchen geladen und zur Divergenz gebracht, indem man sie mit dem Pole von 100 oder 200 Elementen berührte. Als nun die Kohle im andern Schenkel weiß glühte, fielen die Blättchen sogleich zusammen, wenn die Ladung durch den positiven Pol bewirkt war. Sie behielten ihre Divergenz unverändert, wenn sie negativ elektrisirt waren.«

Wie bereits oben bemerkt, beobachtete Hittorf ferner, dass bei hinreichend hoher Temperatur, d. h. bei Anwendung schwer schmelzbarer Elektroden (Iridiumelektroden in Specksteinfassung) und genügend starker Ströme das Leuchten der Gase vollkommen verschwindet.

»Wird die Kathode mit ihrer Hülle auf Weißglühhitze versetzt, während die Anode und die übrigen Theile kalt bleiben, so vermögen wenige Bunsen'sche Elemente in den stark verdünnten Gasen stetige Ströme zu unterhalten.

»Solche schwachen Ströme ohne Spur von Lichtentwicklung werden auch durch kleine elektromotorische Kräfte bei größeren Dichten der Gase erhalten. Als die Röhre*) mit 6 cm Abstand der Elektroden Wasserstoffgas von nur 9 mm Spannkraft enthielt, lenkten 20 Elemente das Galvanometer 15 mm ab; als die Spannkraft auf 4,3 mm erniedrigt wurde, gaben zehn Elemente die Ablenkung 25 mm; bei 2 mm Druck vermochten noch zwei Elemente eine solche von 10 mm zu bewirken. . . .

»Schließt man die Elemente in entgegengesetzter Richtung, so findet keine Ablenkung des Galvanometers statt.«

Borgmann (1888) ließ den Strom einer Influenzmaschine zwischen der Flamme eines Bunsenbrenners und einer Weingeistlampe in 0,7 bis 1,5 m Abstand zur Erde abfließen. Es fand sich, dass zum Uebergang der Elektricität aus einer Flamme zur Luft ein größeres Potential nöthig war, wenn die Flamme positiv, als wenn sie negativ war. Durch Schirme aus Drahtnetz konnte ein Theil des Stromes abgezweigt werden. Die Maschenweite des Drahtnetzes war dabei unwesentlich.

---

*) Als Kathode diente bei derselben ein durch einen Hülfsstrom glühend gemachter Kohlenbügel.

Bichat (1887) fand, dass sich der Potentialwerth, bei welchem das elektrische Flugrad sich zu drehen beginnt, mit steigender Temperatur beträchtlich vermindert und dass bei Rothgluth auch die Differenz bei + und — Ladung verschwindet. In Wasserstoff ist der Anfangswerth kleiner als in Luft, in dieser kleiner als in Kohlensäure.

Bei einem Glühzustande von dunkler Rothgluth bis Weißgluth strömt nach Versuchen von K. R. Koch (1888) mehr positive Elektricität aus einem glühenden Drahte als negative; »bei intensiver Weißgluth erreicht die Menge der ausströmenden negativen Elektricität nahe die der positiven, einige Versuche scheinen darauf hinzudeuten, dass bei dem höchsten Grade des Glühens (in dem Augenblicke kurz vor dem Durchschmelzen des Drahtes) ebensoviel (vielleicht sogar mehr) negative Elektricität ausströmt als positive. . . .«

Als Ursache dieser Anomalien der polaren Unterschiede bei höherer Temperatur wird die Elektricitätserregung beim Contakt von Gasen mit glühenden Körpern betrachtet. Untersuchungen darüber haben ausgeführt: Guthrie (1873 und 1882), Bickerton (1873), Nahrwold (1878) und Elster und Geitel (1883).

Die Letzteren gelangen zu folgenden Resultaten:

»1) Die Erscheinung, dass isolirte Leiter in der Nähe eines glühenden Körpers sich elektrisch laden, tritt auch in Gasen auf, die mittelst Filtration durch Glycerinwatte nach Möglichkeit staubfrei gemacht sind.

2) Sie bleibt bestehen bei Verminderung des Druckes bis zu der in Crookes'schen Vacuumröhren bestehenden äußersten Verdünnung der Gase.

3) Die Elektrisirung ist positiv für Rothgluth und alle darüber liegenden Temperaturen in den bis jetzt untersuchten Gasen, mit Ausnahme von Wasserstoff, der sich bei höherer Temperatur entgegengesetzt verhält.

4) Für Luft und Kohlensäure liegt das Maximum der Elektricitätsentwicklung bei heller Gelbgluth.

5) Die einen glühenden Körper umhüllende Gasschicht zeigt ein verschiedenes Verhalten hinsichtlich der Ableitung positiver und negativer Elektricität. Es wird immer diejenige Elektricität am schnellsten entladen, deren Vorzeichen der durch den Glühprozess im Gase entwickelten entgegengesetzt ist (sogenanntes unipolares Leitungsvermögen).«

Hierdurch scheint sich auch größtentheils das eigenthümliche elektrische Verhalten von Flammen zu erklären, welches schon seit langer Zeit vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist. Es haben sich damit beschäftigt:

Du Fay (1725), Du Tour (1745), Watson (1746), Priestley (1767), Volta (1782), Ritter (1801), Ermann (1802 und 1819), Cuthbertson (1806), Brande (1814), Becquerel (1824, 1853 und 1854), Pouillet (1827), Faraday (1832), Andrews (1837), Riess (1843), Henrici (1850),

Hankel (1850 und 1859), Buff (1851 und 1854), Gaugain (1853), Grove (1854), Matteucci (1854), Reitlinger und Kraus (1863), Neyreneuf (1873, 1874, 1875, 1876), Douliot (1873), Hittorf (1874), Braun (1875), Fuchs (1875), Holtz (1876), Herwig (1877), Hoppe (1877), Braun (1878), Herwig (1878), Holtz (1880), Giese (1882), Elster und Geitel (1882 und 1883), Kollert (1884) u. A.

Bezüglich der mannigfachen erhaltenen Resultate sei auf G. Wiedemann, Elektricität, IV, 2, p. 868 und ff. verwiesen.

Nach der oben dargelegten Theorie sollte man erwarten, dass dasjenige Gefälle des Potentials (Potentialdifferenz pro Längeneinheit), welches zur Einleitung der Entladung erforderlich ist und welches ich kurzweg Entladungsgefälle nenne, einzig abhängt von der chemischen Zusammensetzung, resp. dem physikalischen Zustand des Gases, in welchem die Entladung stattfindet.

Aus den eben angeführten Thatsachen folgt nun aber, dass dieses Gefälle in der Nähe der Kathode geringer ist als an der Anode. Da im übrigen die Theorie vollkommen mit der Erfahrung in Einklang steht, so schließe ich, dass diese Aenderung des Entladungsgefälles in der Nähe der Elektroden nur eine sekundäre Erscheinung ist, in gewissem Sinne etwa vergleichbar der galvanischen Polarisation beim Durchgang des Stromes durch eine zersetzbare Flüssigkeit.

Denken wir zwei plattenförmige Elektroden einander gegenübergestellt und denselben immer mehr und mehr Elektricität zugeführt, bis schließlich Entladung eintritt, nehmen wir ferner an, es würden die Potentialwerthe an den verschiedenen Punkten der Axe beider Elektroden und der Trennungsschicht durch eine ebene Curve über dieser Axe dargestellt, so würde diese Curve nach bekannten Sätzen in jedem Momente aus drei geradlinigen Stücken bestehen, nämlich den Parallen ab und cd (Fig. 427) über den Elektroden und der geneigten Geraden bc in der Zwischenschicht. Je höher die Potentialdifferenz ansteigt, um so größer wird die Neigung der Linie, und im Momente der Entladung würde sie gerade dem Entladungsgefälle gleich geworden sein, falls nicht die störende sekundäre Erscheinung eine Aenderung bewirkte, die zur Folge hat, dass an der Kathode das Entladungsgefälle früher, an der Anode später erreicht wird als im Normalfalle. Im Momente der Entladung muss also die Potentialcurve etwa eine Form besitzen, wie sie in Fig. 428 (S. 242) dargestellt ist.

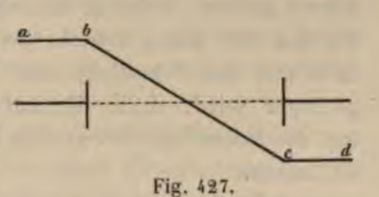


Fig. 427.

Zwischen f und g, d. h. dicht an der Kathode, ist die Linie parallel zu xy, welche das Entladungsgefälle repräsentirt, ef ist dagegen nahezu

parallel der Axe, cd steiler, bc flacher als die gerade Linie bg. Wir können uns diese Potentialcurve entstanden denken aus zwei Curven, nämlich der Geraden uw (Fig. 429) und den zwei nach positiver Seite ausgebogenen bcd und efg. Diese letzteren würden nun aber einer positiven Elektrisirung der Luft entsprechen, welche an der Anode über einen etwas größeren Raum vertheilt, an der Kathode dagegen dicht zusammengedrängt ist.

Fig. 428.

Die Erzeugung dieser positiven Elektrisirung kann erst unmittelbar vor eintretender Entladung stattfinden oder vielleicht richtiger: »Sobald diese Elektrisirung eintritt, muss die Entladung momentan erfolgen, obschon das Gefälle auf der übrigen Strecke der Funkenbahn, wie es durch die Linie bg (Fig. 429) dargestellt wird, noch nicht den Entladungswerth erreicht hat.

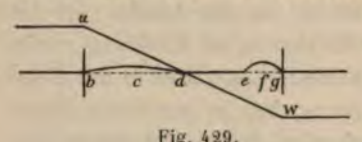


Fig. 429.

Jedenfalls muss nämlich die Entladung auf der Strecke fg eintreten; nun aber bildet die von der Entladung durchsetzte Luftstrecke gewissermaßen eine Verlängerung der Kathode, es erfolgt in gleichem Schritte mit der Entladung, allerdings mit unmessbarer Geschwindigkeit, eine Aenderung der Potentialcurve derart, als ob die Kathode nunmehr (etwa mit der Schnelligkeit eines Lichtstrahls) vorgeschoben würde, so dass der ganze übrige Theil der Curve größere Neigung annimmt, und die Entladung fast momentan als Funke die ganze Schicht zwischen den beiden Elektroden durchsetzt, falls nur das Potentialniveau auf den Elektroden selbst nicht merklich geringer wird, d. h. die Zufuhr der Elektricität hinreichend groß ist, um die Potentialdifferenz der beiden Elektroden nicht allzu sehr sinken zu lassen.

Ist letzteres nicht der Fall, dann wird freilich die Entladung schon in geringer Entfernung von der Elektrode ins Stocken kommen, wir erhalten nicht wie im ersten Fall »Funken-«, sondern »Glimmentladung«.

Das Auftreten der positiv elektrisirten Luftwolken vor Anode und Kathode ließe sich nun vielleicht erklären auf Grund der Beobachtungen von Elster und Geitel, dass Gase durch Reibung an festen Körpern positiv elektrisch werden. (Vergl. oben Seite 240.) Wird ein isolirter Gasbrenner positiv elektrisirt, so stößt er bekanntlich die Flamme ab, er zieht sie dagegen an, wenn seine Elektrisirung negativ ist, eine Analogie, auf welche schon Neyreneuf aufmerksam machte.

Unter gewöhnlichen Umständen tritt Elektricität allerdings nur dann auf, wenn der Körper glühend ist, vermuthlich weil die condensirte Gasschicht auf der Oberfläche des Körpers im kalten Zustande eine unmittelbare Reibung hindert. Bei Gasentladungen ist es aber gerade diese dicht anliegende Gasschicht, welche zuerst entfernt wird. (Vergl. II. S. 105.)

Diese Thatsachen und Erwägungen scheinen mir klar darauf hinzuweisen, dass die eigentliche Ursache der spontanen positiven Elektrisirung der Luft, und somit aller Unterschiede der positiven und negativen Seite der Entladung, lediglich zu suchen ist in einer der leuchtenden Entladung kurz vorangehenden convektiven Entladung.

Dass durch convektive Entladung die adsorbirten Gasschichten beseitigt werden können, scheinen die von G. Karsten (1842) und Rieß untersuchten elektrischen Hauchbilder zu beweisen. Nach Quincke (1877) gelingen dieselben besonders leicht auf einer frisch geschmolzenen Pechplatte mit einer durch den Schmelzprozess frisch hergestellten, möglichst reinen Oberfläche.

»Statt mit dem Wasserdampfe des Hauches lassen sich diese elektrischen Hauchbilder auch mit Quecksilberdampf oder Joddampf erzeugen, die ebenfalls linsenförmige Tröpfchen mit verschiedenem Randwinkel bilden müssen.

»Hat man einen elektrischen Funken über die Oberfläche einer Glas-, Glimmer- oder Metallplatte gehen lassen, so wird die adhärirende Schicht an den von der Entladung berührten Stellen so gut wie vollständig entfernt. Bei dem Behauchen wird dann das condensirte Wasser keine linsenförmigen Tropfen mehr bilden, sondern sich ausbreiten zu einer zusammenhängenden Schicht; die vom Funken getroffene Stelle erscheint blank auf mattem Grunde und bildet die von Rieß beschriebene elektrische Hauchfigur.«

Eine bekannte, insbesondere von Hagen bei Beschreibung der von ihm verbesserten Töpler'schen Luftpumpe erwähnte Erscheinung ist das Entfernen der selbst im Vacuum an den Glaswänden haftenden Gasschichten beim Durchgehen elektrischer Entladungen.

Vielleicht steht damit auch eine von mir selbst beobachtete Erscheinung in Zusammenhang, für welche ich früher keine Erklärung wusste.

Wurde nämlich eine evacuirte Röhre ohne Elektrode, oder ein anders gestaltetes evacuirtes Glasgefäß der influenzirenden Einwirkung eines sich alternirend ladenden und wieder entladenden Conduktors ausgesetzt, so trat innerhalb einer bestimmten Wirkungssphäre das bereits auf Seite 231 erwähnte Leuchten in Folge des Rückschlages ein. Der Radius dieser Wirkungssphäre erwies sich nicht merklich abhängig von

der Form und Größe des Gefäßes, sondern wesentlich nur von der Dichte des darin enthaltenen Gases.

Merkwürdigerweise kam nun ein soeben neu verfertigtes Rohr nicht zum Leuchten, selbst wenn es dem Conduktor außerordentlich nahe gebracht wurde. Erst nach einiger Zeit und besonders wenn ein Funke auf die äußere Wand übergeschlagen war, trat das Leuchten plötzlich ein und hörte erst wieder auf, wenn das Rohr aus der Wirkungssphäre entfernt wurde.

War nun aber einmal in einem solchen Rohr das Leuchten eingetreten, so trat es stets wieder ein, wie oft und in welcher Lage man auch das Rohr dem Conduktor nähern mochte, sobald dasselbe in die Wirkungssphäre eingeführt wurde. Weder langes Liegen, noch Erhitzen, noch auch Oeffnen und abermaliges Evacuiren konnten ihm die einmal erlangte Fähigkeit zum Leuchten wieder nehmen.

Weisen nun diese Erscheinungen darauf hin, dass eine Entfernung adsorbirter Gasschichten durch convektive Entladung möglich ist, so kann man aus anderen schließen, dass eine solche vor jeder eigentlichen leuchtenden Entladung vorhergeht, wie z. B. aus dem oben beschriebenen Versuch mit dem bifilar aufgehängten Flugrad (Seite 229).

Töpler (1868) fasst das Ergebnis seiner Versuche mit dem Schlierenapparat in folgende Worte zusammen:

»Werden zwei gegenüberstehende Elektroden plötzlich entgegengesetzt geladen, so kann vor dem Ausbruche eines Funkens eine merkliche Zeitdauer vorhergehen, während welcher sowohl die Dichte auf den Elektroden, als die Beschaffenheit des Schlagraumes durch dunkle Entladung geändert wird. Dieser Prozess vollzieht sich nur dann in unmerklich kurzer Zeit, wenn die plötzlich auf den Elektroden hergestellte Spannung um Vielfaches größer ist, als überhaupt zur Funkenbildung erforderlich.«

Gelegentlich meiner ersten Versuche über elektrische Entladungen (1880) machte ich eine Beobachtung über Strömungen im Gase bei Funkenentladungen, die muthmaßlich ebenfalls durch Convektion bedingt sind. Die betreffende Stelle lautet:

»Ist die Elektrodendistanz sehr klein, so wird das umgebende Gas zuweilen bis zur Glühhitze erwärmt und bildet eine röthlich leuchtende Hülle um den Funken, die wohl zu unterscheiden ist von der sogenannten Lichthülle des Induktionsfunkens, die nichts anderes als mit dem Funken rasch alternirende und deshalb gleichzeitig wahrgenommene Streifenentladung ist. Die Form dieser Hülle glühenden Gases ist in Taf. VI, Fig. l_β links dargestellt, nach einem Experiment mit spitzigen, messingenen Elektroden. Taf. VI, Fig. l_β rechts zeigt dieselbe im Falle

der Ableitung der positiven Elektrode, wobei sie sich vorzugsweise am negativen Pol ausbildet.«

Hertz (1883) beobachtete ebenfalls eine um Funkenentladungen sich bildende braungelbe Lichthülle unter Anwendung verschiedener Elektrodenformen etc. Er kommt zu dem Resultate:

»Im Allgemeinen zeigt sich die Form derselben abhängig von der Richtung des Stromes und es lässt sich deutlich erkennen, dass die bewegten Gasmassen Geschwindigkeitscomponenten in der Richtung der Strombahn besitzen, deren Ursache nicht einfach in der erhöhten Temperatur der Funkenbahn gesucht werden kann.«

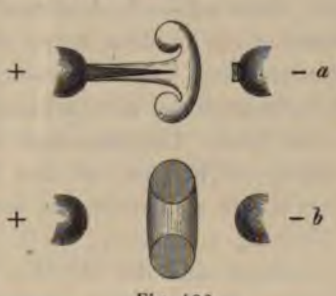


Fig. 430.

»Die gelbe Hülle um den Entladungsfunken einer Leydener Flasche in verdünnter Luft zwischen kugelförmigen Elektroden mittelst eines nach dem Prinzip des Stroboskops construirten Apparates, welcher gestattete, die einzelnen Phasen der Bildung der Hülle nach einander zu sehen, hatte die in Fig. 430 dargestellte Form. Zunächst erschien ein von dem positiven rothen Lichtstreif ausgehender, sich pilzartig verbreiternder Strahl (Fig. 430 *a*), der schließlich in einen Wirbelring überging (Fig. 430 *b*).



Fig. 431.

»Wesentlich auffallender gestaltete sich die Erscheinung, als die positive Elektrode in ein kurzes, enges Glasrohr eingesetzt wurde und die negative neben die Mündung. Der bräunlichgelbe Strahl nahm dann Flammenform an und konnte mehrere Centimeter Länge erreichen (Fig. 431).

»Wurde auch die Kathode in das Glasröhrchen eingesetzt, so war der Strahl weniger gut ausgebildet, offenbar weil von der Kathode ein wenn auch schwächerer, entgegengesetzt gerichteter Strahl ausgeht.

»Die auffälligsten Formen in Luft habe ich beobachtet bei folgender Versuchsanordnung: Die Glasröhre war 5 mm weit, 3 cm lang, ohne alle Verengung an der Mündung, die Luft war auf 10—20 mm Druck gebracht und wurde durch ein unter die Glocke der Luftpumpe gestelltes Schälchen mit Schwefel- oder Phosphorsäure gut trocken gehalten, eine große Flasche war eingeschaltet und der Glanz der Entladungen selbst dadurch abgeblendet, dass als äußere Elektrode ein über das Glasrohr gestülptes und dasselbe etwas überragendes Metallrohr benutzt wurde. Der Strahl zeigte sich unter diesen Bedingungen als ein baumartiges Gebilde, welches bis zu 12 cm

Höhe zunahm, der dem Stamm entsprechende Theil schoss geradlinig auf eine Länge von 3—5 cm aus dem Rohre auf, während die Krone aus Flammen gebildet wurde, die lebhaft nach allen Seiten auseinander flatterten. . . . .

»Nicht alle Theile des Strahles erscheinen gleichzeitig; die unteren leuchten schon, ehe die oberen beginnen; die oberen sind sichtbar, nachdem die unteren schon erloschen sind. . . . .

»In Sauerstoff ist der Strahl sehr schön, sehr ähnlich demjenigen in Luft, jedoch die Färbung ein reineres Gelb. Die Erscheinung in Stickoxydul ist derjenigen in Sauerstoff fast gleich. In Stickstoff gelang es nur, sehr schwach sichtbare Strahlen herzustellen, die Färbung war am ehesten ein dunkles Roth. In Wasserstoff haben die Strahlen die beste Entwicklung bei ca. 100 mm Druck, bei Anwendung kräftiger rother Flaschenfunken, die Färbung ist ein schönes Indigoblau, die Lichtstärke nicht groß. Dagegen sind die räumlichen Dimensionen weit beträchtlicher, als in Luft, so dass selbst in einer Glasglocke von 20 cm Höhe der Strahl sich nicht frei entwickeln kann, sondern sich an der oberen Wölbung ausbreitet. In Dampf von Terpentinöl und Aether, sowie in Leuchtgas sind die Strahlen grünlichweiß, kurz, scharf gezeichnet. . . . .

»Stellt man unter die Glocke der Luftpumpe eine Schale mit Schwefel- oder Phosphorsäure oder Chlorcalcium, so sieht man die Erscheinung an Deutlichkeit gewinnen, in dem Maße, als die Luft trockener wird. Räthselhafter noch erscheint das Verhalten des Wasserstoffs. Füllte ich die Glocke mit demselben, so riefen die Entladungen des Ruhmkorffs nicht ohne Weiteres das Leuchten hervor, sondern Flaschenfunken waren hierzu erforderlich; war der Strahl indess einmal sichtbar geworden, so konnte er ohne die Einschaltung der Flasche unterhalten werden. Er dauerte aber nur einige Minuten an, dann erlosch er, ohne dass ich ihn wieder hervorrufen konnte. . . . Ich würde das Leuchten auf Verunreinigungen schieben, wenn ich nicht glaubte, das Spektrum des ausgesandten Lichtes als ein Wasserstoffspektrum erkannt zu haben.«

Eine bekannte Erscheinung ist die Strömung in der Lichthülle von Induktionsfunken. Sinsteden (1855) beobachtete, als er den Funken zwischen zwei Stahl- oder Platinspitzen übergehen ließ, in der Mitte, wo sich die beiden Feuerstrahlen begegnen, die Bildung einer röthlichen Feuerscheibe ähnlich der Wasserscheibe beim Zusammentreffen von entgegengesetzt fließenden Wasserstrahlen. Leicht entzündliche Körper konnten durch diese Feuerscheibe in Flammen gesetzt werden.

Nach Lecher (1888) breitet sich auch der Lichtbogen in der Mitte bedeutend weiter aus, als man gewöhnlich annimmt, wie man deutlich erkennt, wenn das Licht der Elektroden abgeblendet wird.

Unter einer positiven Spitze vertieft sich eine Quecksilberoberfläche

als Kathode, bei Umkehrung des Stromes tritt Hebung des Quecksilbers ein.

Beim gewöhnlichen Lichtbogen reißen sich Kohletheilchen von der Anode ab und fliegen zur Kathode, wo sie sich anlagern. Die Anode wird dadurch allmählich kraterartig ausgehöhlt, während sich die Kathode zuspitzt.

Interessant ist die folgende Bemerkung von Lecher (1888): »In den meisten Fällen, besonders auffallend aber bei Silber- und Kupferelektroden, scheint die Hauptrichtung der Convektion von der negativen zu der positiven Elektrode zu führen. Die Lichterscheinung strömt so heftig aus der negativen Elektrode heraus, dass z. B. ebensowohl die Metalldämpfe, als auch von unten aufsteigender Rauch heftig in dieser Richtung fortgeschleudert werden. Bei Platin, Eisen und Kohle ist die Erscheinung weniger ausgeprägt; dass aber auch hier ein Strömen der Materie von der negativen zur positiven Elektrode stattfindet, beweisen, wie ich glaube, wenigstens die Versuche von Dewar (1882), welche direkt manometrische Druckunterschiede nachweisen.«

III. Arten der leuchtenden Entladung.

Seitdem es zu Ende des 17. Jahrhunderts dem Engländer Wall (1698) geglückt war, ein Stück Bernstein durch Reiben so stark elektrisch zu machen, dass es gegen den genäherten Finger einen Lichtblitz aussandte, wurde dieses erste und einfachste Experiment über elektrische Entladung in der mannigfaltigsten Weise und unter den verschiedensten Umständen von Forschern aller Nationen wiederholt.

Die nächsten weiteren Versuche von Gray (1731 bis 1736), Dufay (1733 bis 1734), Nollet (1747 bis 1762) erstreckten sich hauptsächlich darauf, zu ermitteln, in wie weit diese elektrischen Funken abhängig seien von der Natur der Körper, aus welchen sie gezogen wurden, denn das Außergewöhnliche, Wunderbare der Erscheinung hatte die Entdecker sofort auf den Gedanken gebracht, die neue Erscheinung möchte in irgend einer Weise mit der sogenannten »Lebenskraft« zusammenhängen.

Sie elektrisirten deshalb isolirt aufgestellte Menschen und Thiere und zogen Funken aus den verschiedenen Gliedern derselben. Ihre Vermuthung bestätigte sich allerdings nicht, wohl aber kamen sie zu einem andern wichtigen Resultate, nämlich dem, dass im Allgemeinen drei Arten von elektrischer Entladung zu unterscheiden seien: Funken, Büschel und Glimmen*).

Einen weiteren Fortschritt bedingte die Entdeckung des leuchtenden Barometers durch Picard (1675). Hawsbee (1705), der diese Er-

*) Streng gesondert von Hausen, vergl. Rieß, Reibungsel. **2**, 141.

scheinung am ausführlichsten untersuchte, deckte ihren wahren Grund auf, er erkannte sie als eine in dem Vacuum des Barometers vor sich gehende Entladung der durch das Reiben des Quecksilbers am Glase erzeugten positiven Elektricität gegen die negative des Quecksilbers.

Es ist dies ein bestimmter Fall einer vierten Entladungsart, welche von Watson (1751) und Walsh (1787) später in großem Maßstabe hervorgerufen und genau beschrieben wurde. Im Folgenden ist sie als »Streifenentladung« beschrieben*).

Bis auf Faraday wurden, trotz der Anregung, welche die Entdeckung der Leydener Flasche durch Kleist und Cunäus (1745) und der Volta'schen Säule (1800), (deren Oeffnungsfunken zuerst Nicholson (1800) beobachtete)**) gab, nur unwesentliche Fortschritte in der Kenntnis des Wesens der elektrischen Entladungen gemacht. Erst Faraday (1833) und nach ihm P. Rieß***) haben durch eingehende Versuche die Thatsachen einigermaßen gesichtet und in einfache präcise Gesetze zusammengefasst.

Die neuere Zeit hat eine außerordentlich reichhaltige Litteratur über die Erscheinungen erzeugt, unter deren Autoren hier namentlich Hittorf genannt sein möge, dem wir eine ausführliche Bearbeitung der Entladung in sehr stark verdünnten Gasen verdanken, wie solche mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe zu erhalten sind.

Der Unterschied der verschiedenen Entladungsarten schien sich bald zu verwischen, bald wieder schien es nöthig noch zahlreiche neue Entladungsarten hinzuzufügen.

Um hierüber Klarheit zu erlangen, habe ich versucht vor allem die Entstehungsbedingungen der verschiedenartigen Lichterscheinungen sorgfältiger zu ermitteln, in erster Linie der Abhängigkeit von der Intensität der Entladung.

Die Aenderung der Stromintensität erfordert entweder Aenderung der elektromotorischen Kraft oder des Widerstandes.

Als Elektricitätsquelle diente eine durch einen kleinen Gasmotor getriebene Influenzmaschine. Die elektromotorische Kraft einer solchen lässt sich zwar durch Aenderung der Rotationsgeschwindigkeit oder durch Anbringen von Hülfsconduktoren, welche eine Zweigleitung repräsentiren,

*) Faraday nannte sie »dunkle«, wegen des zwischen dem positiven und negativen Theil auftretenden dunkeln Raumes. Da schon wiederholt Anstoß an diesem Ausdrucke genommen wurde, insofern dunkle Räume auch bei anderen Entladungsarten auftreten, und Faraday selbst sich sehr häufig des Wortes »Lichtstreif« zur Bezeichnung des positiven Theiles dieser Entladung bedient, so wählte ich die Bezeichnung »Streifenentladung«.

**) Der Lichtbogen wurde, soweit bekannt, zuerst von De la Rive (1820) und Davy (1821) öffentlich demonstrirt.

***) Lehrbuch von der Reibungselektricität. 1853.

ändern, allein nicht innerhalb der gewünschten weiten Grenzen, sodass nur noch die Aenderung des Widerstandes in Betracht kommen konnte.

Versuche mit Graphitwiderständen und sehr langen haarfeinen Platindrähten, sowie mit langen relativ gut leitenden Flüssigkeitssäulen führten zu negativen Resultaten, es wurde so nur Glimm- und Funkenentladung erhalten. Einzig brauchbar erwiesen sich schlechtleitende Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether, Terpentinöl u. s. w.

Zunächst war die Frage zu erledigen, in wie weit der specifische Widerstand solcher Flüssigkeiten als constant betrachtet werden kann.

Hittorf (1883) beobachtete bereits beim Einschalten von Flüssigkeitswiderständen und einer Gasstrecke, sowie eines Condensators und Verbindung seiner Belegungen mit einem Telephon in den Stromkreis Diskontinuitäten des Stromes, welche im Telephon ein Rauschen verursachten. »Uebersteigt nämlich die Stromdichte in derselben ein gewisse Grenze, so leitet die Lösung des Jodcadmiums in Amylalkohol*) nicht mehr bloss elektrolytisch, sondern es treten in derselben auf der Bahn des Stromes zahlreiche äußerst feine Gasbläschen auf, welche aus Zersetzungsprodukten des Amylalkohols bestehen und schön grün phosphoresciren.«

Auch schon oben Bd. I. Seite 850 wurde darauf hingewiesen, dass ausser elektrolytischer Leitung bei größeren Stromintensitäten auch convektive und disruptive eintreten können.

Ist somit eine Flüssigkeitssäule in einen Stromkreis eingefügt, so würde offenbar beim Uebergang der elektrolytischen Leitung in die convektive eine Aenderung des specifischen Widerstandes eintreten, falls wir bei convectiver Entladung überhaupt noch von Widerstand im gewöhnlichen Sinne reden dürfen, und ebenso beim Uebergang der convektiven Entladung in die disruptive. In letzterem Falle würde sogar die Flüssigkeitssäule geradezu als Funkenstrecke wirken. Im Momente, wo die Zerreißung, der Funke, eintritt, wäre die Stromintensität sehr groß, dann wieder sehr gering.

Gerade diese letzten Fälle erwiesen sich nun zur Erzeugung der verschiedenen Arten von Entladung als die günstigsten. Derselbe Zweck muss sich dann aber ebenso gut durch Funkenstrecken in Luft erreichen lassen, wenn nur dafür gesorgt wird, dass auch außerhalb der Schlagweite noch ein Uebergang der Elektricität möglich ist, d. h. wenn die Kugeln des zur Herstellung der Funkenstrecken benutzten Funkenmikrometers durch Spitzen ersetzt werden.

Eine Funkenstrecke in einen Stromkreis eingeschaltet wirkt ähnlich wie ein Sicherheitsventil. Sie gestattet eine Anstauung der Elektricität

*) Welche als Widerstand eingeschaltet war.

bis zur Erreichung einer bestimmten Potentialdifferenz, dann aber tritt plötzlich Entladung eines großen Theils der angehäuften Elektricität ein, da der gebildete heiße Funkenkanal dem Durchgang der Elektricität nur wenig Widerstand bietet und die Stromintensität ist also in diesem Momente größer, als sie gewesen wäre ohne Zwischenschaltung der Funkenstrecke. Die Potentialdifferenz, welche eine Funkenstrecke zulässt, hängt außer von ihrer Größe wesentlich von der Form der Elektroden ab. Kugeln gestatten eine größere Anhäufung als Spitzen, und zwar eine um so höhere, je größer deren Radius ist.

Um also die Entladungsintensität zu vergrößern, könnte man den Funkenmikrometer derart einrichten, dass sich auf die Spitzen Kugeln von verschiedenen Durchmesser aufstecken lassen. Der gleiche Zweck lässt sich indess wirksamer und bequemer in anderer Weise erreichen.

Dass eine Kugel eine größere Potentialdifferenz zulässt als eine Spitze, beruht darauf, dass das Gefälle des Potentials an der Kugeloberfläche größer ist als an der Spitze. Gelingt es also, durch ein geeignetes Mittel einen langsamen Abfall der Potentialcurve an der Spitze zu erhalten, so muss der gleiche Erfolg erzielt werden wie durch Anwendung einer Kugel. Es ist dies in der That möglich durch Ueberschieben eines Stückchens Glasrohr, welches die Spitze um einige Millimeter überragt. Der hervorragende Theil der inneren Wandung dieses Röhrchens ladet sich mit der Elektricität der Spitze, und zwar mit um so höherer Dichte, je näher er sich der Spitze befindet.

Es ist leicht ersichtlich, dass so ein ganz langsamer Abfall des Potentials von der Spitze bis zum Ende des Röhrchens erzielt werden muss, sodass der beabsichtigte Zweck in der That erreicht wird. Je nachdem man das Röhrchen mehr oder weniger über die Spitze verschiebt, wird seine Wirkung stärker oder schwächer.

Eine bequeme Form solcher Funkenmikrometer zeigt Fig. 432. Die Spitzen sind mit passend geführten Glasgriffen versehen und lassen sich mehr oder weniger in die Glasröhrchen zurückziehen oder daraus hervorschieben.

Solche Funkenmikrometer wurden an beiden Elektroden des Entladungsapparates angebracht und nun durch Verstellen derselben die Entladungsintensität in mannigfaltiger Weise variirt. Das Ergebnis war*):

Es sind vier wohlcharakterisirte Entladungsarten zu unterscheiden, Glimm-, Büschel-, Streifen- und Funkenentladung, welche sämmtlich sowohl in Luft von gewöhnlicher wie geringer Dichte, auch in anderen

*) Eine Reihe von Versuchen über die Einschaltung von Funkenstrecken auf die Form der Entladung hat auch G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158**, 69, 1876 gemacht, ebenso neuerdings Heritsch, Wiedem. Ann. 1887, **30**, 660.

Gasen, bei spitzen und gerundeten Elektrodenformen, in sehr großer und mikroskopisch kleiner Distanz erhalten werden können.

»Glimmentladung erfolgt bei Anwendung von Funkenstrecken, welche die Schlagweite überschreiten, oder bei Ausschluss von Funkenstrecken.

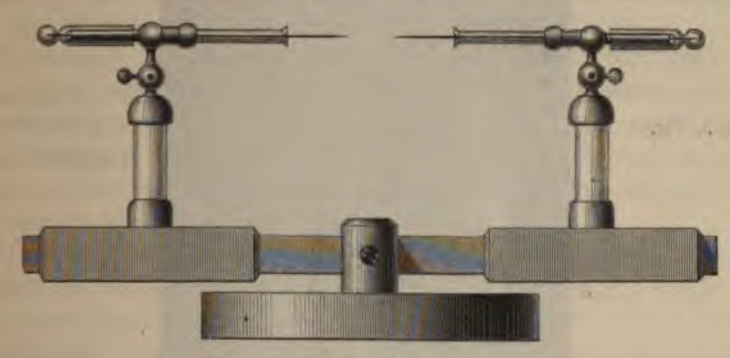


Fig. 432.

Büschelentladung beim Einschalten einer Funkenstrecke auf der positiven Seite.

Streifenentladung beim Einschalten einer Funkenstrecke auf der negativen Seite.

Funkenentladung beim Einschalten einer Leydener Flasche und solcher Funkenstrecke, dass eine merkliche Ladung der Flasche eintreten kann.«

Bei sonst identischen Bedingungen kann in Folge einer kleinen Aenderung ein plötzliches Umschlagen aus einer Art in eine andere stattfinden; unter gewissen Bedingungen tritt indess entweder vorzugsweise oder ausschließlich die eine oder andere Art auf.

Diese letzteren Angaben beziehen sich auf einen speciellen Fall des Gasdruckes, nämlich auf mäßige Verdünnung (wenige Millimeter Quecksilberdruck). Bei Anwendung anderer Gasdichten treten Störungen ein, die später näher besprochen werden sollen.

Um eine deutliche Anschauung von den hier zu besprechenden Lichterscheinungen zu geben, habe ich eine Anzahl derselben bei 18 cm Elektrodendistanz direkt nach der Natur photographirt.

Fig. 433 zeigt Glimmentladung bei 1,8 mm Druck,
- 434 - Funkenentladung - - - -
- 435 - Streifenentladung - - - -
- 436 - Büschelentladung - - - -

Um diese Entladungsarten zu erhalten, wurde eingeschaltet bei:

Fig. I keine Funkenstrecke,

Fig. II Funkenstrecke auf der positiven Seite 4 mm groß,

Fig. III Funkenstrecke auf der negativen Seite 4 mm groß,

Fig. IV Funkenmikrometer mit übergeschobenen Röhrchen und Flasche. Funkenstrecke beiderseits 4 mm.

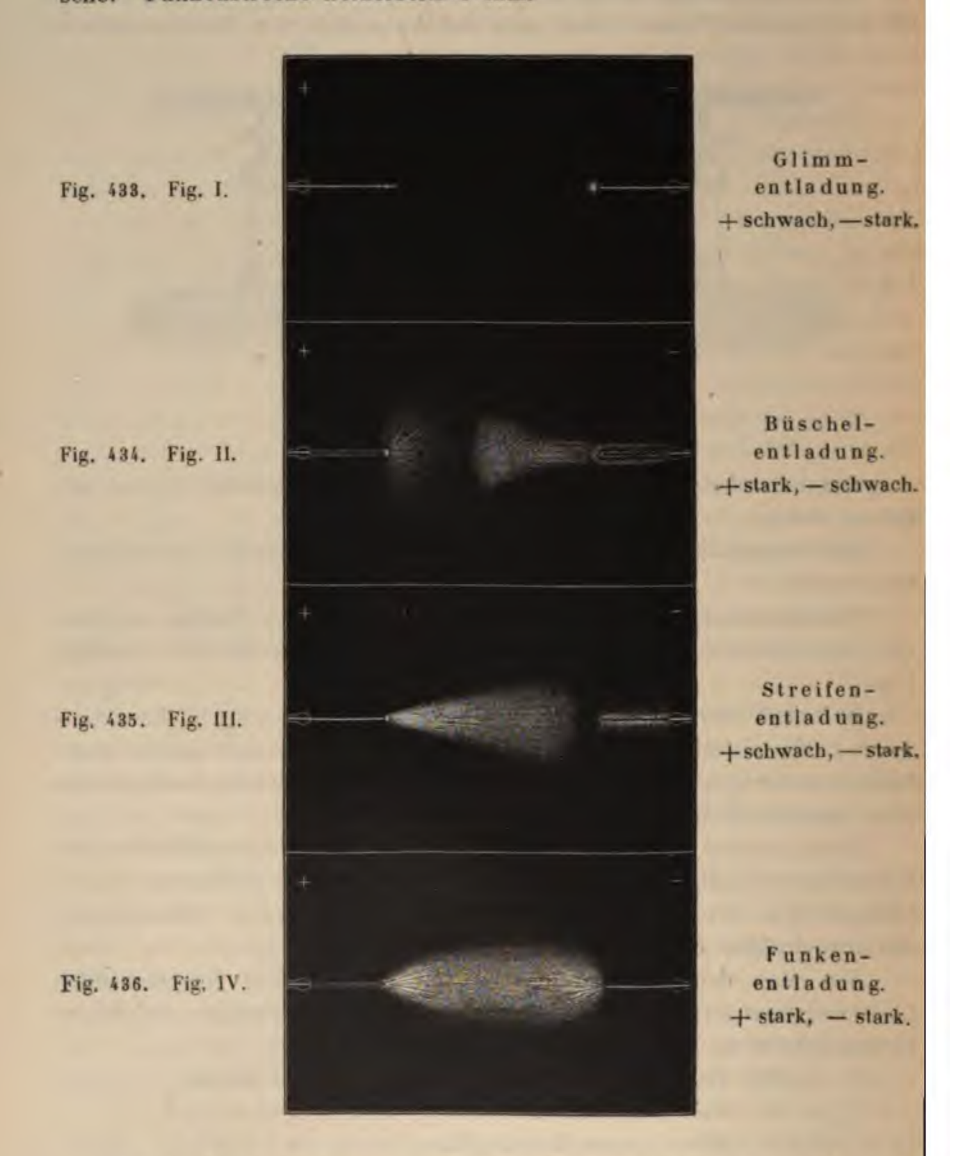


Fig. 433. Fig. I. Glimmentladung. + schwach, — stark.

Fig. 434. Fig. II. Büschelentladung. + stark, — schwach.

Fig. 435. Fig. III. Streifenentladung. + schwach, — stark.

Fig. 436. Fig. IV. Funkenentladung. + stark, — stark.

Als Gefäß dienten zwei mit ihrer Basis verkittete tubulirte Luftpumpenrecipienten von 16 cm Durchmesser und zusammen 48 cm Länge. In die Tubuli waren hohle Glasstöpsel eingesetzt, an welche Hähne und Elektrodenträger eingeschmolzen waren. Die Elektroden selbst bestanden

meist aus Messingdraht von 2 mm Durchmesser und konnten leicht ausgewechselt werden, insofern sie nicht direkt im Glase befestigt waren, sondern in die genannten Elektrodenträger eingeschraubt wurden. Die beiden äußeren Enden der Elektrodenhalter wurden direkt mit den Funkenmikrometern verbunden, deren also stets zwei gebraucht wurden, einer für die positive und einer für die negative Elektrode.

Hinsichtlich der Benennungen der verschiedenen Arten elektrischer Lichterscheinungen in Gasen zeigen sich in der vorhandenen Literatur so große Schwankungen, dass es zweckmäßig erscheint, hier zunächst die im Folgenden gebrauchten Ausdrücke scharf zu definiren. Jede elektrische Lichterscheinung in Gasen besteht im allgemeinen aus vier deutlich unterscheidbaren Abschnitten. Diese sind:

1) Negatives Glimmlicht, bestehend aus einem sehr dünnen der Kathode anliegenden »Lichtsaum«, dem »dunkeln Kathodenraum« und den »Glimmlichtstrahlen«*).

2) Positives Glimmlicht, der Anode dicht anliegend und keinen dunkeln Raum enthaltend.

3) Negatives Büschellicht, durch den »Trennungsraum« von dem negativen Glimmlicht geschieden.

4) Positives Büschellicht, durch die »positive Intermittenzstelle« von dem positiven Glimmlicht getrennt.

Bemerkungen.

a. Die beiden Glimmlichterscheinungen können allein auftreten und dabei durch einen dunkeln Raum getrennt sein oder auch unmittelbar ineinander übergehen.

b. Büschellicht setzt gleichzeitig auftretendes Glimmlicht voraus. Die beiden Büschel können getrennt sein oder sich zu einem Lichtstreifen vereinigen.

c. Sowohl im negativen wie im positiven Büschellicht kann auf den Trennungsraum, resp. die positive Intermittenzstelle abermals ein dunkler Raum folgen. Das Büschellicht »scheidet eine Schicht ab«. Es können selbst mehrere folgen, »der Lichtstreif zerfällt in Schichten«.

Die charakteristischen Merkmale der vier Entladungsarten sind:

1) Glimmentladung. Nur Glimmlicht. Positives und negatives Büschellicht fehlen ganz.

2) Büschelentladung. Das positive Büschellicht vorherrschend, (von dem negativen meist getrennt oder wenigstens deutlich die Verbindungsstelle erkennen lassend).

3) Streifenentladung. Das negative Büschellicht vorherrschend (gewöhnlich mit dem positiven zu einem Lichtstreif verbunden).

---

*) Vergl. E. Wiedemann, Wiedem. Ann. 20, 757, 1883.

4) Funkenentladung. Sämmtliche Lichtarten zu einem Streifen verschmolzen, der dunkle Kathodenraum durchbrochen.

IV. Einfluss der Entladungsintensität.

Durch die Erfindungen von W. Holtz (1865) wurde man zum ersten Male auf ein sehr fruchtbares Prinzip aufmerksam, auf welchem neben dem schon von Lichtenberg verwertheten Multiplikationsprinzip vorzugsweise die erstaunliche Wirksamkeit unserer heutigen Influenzmaschine beruht, die Möglichkeit, einen Isolator durch den elektrischen Wind dauernd und sehr stark elektrisch zu machen.

Es genügt schon, einer Elektricität ausströmen lassenden Spitze oder Flamme eine isolirende Glas- oder Porzellanstange zu nähern, um alsbald sehr deutliche Zeichen von Elektrisirung zu erhalten. Offenbar entsteht hierbei elektrischer Wind, welcher die von ihm fortgeführte Elektricität an die Körper, auf welche er stößt, zu übertragen vermag.

Dass dies möglich ist, zeigten schon die Versuche von Cigna, Rieß, Cavallo (1795) und Tomlinson (1864).

Wird ein Flugrad in einen isolirten metallenen Behälter eingeschlossen, so ladet sich letzterer allmählich so stark, dass die Ausströmung und somit die Drehung des Flugrades aufhört. Ebenso ein Glasgefäß. Wird das Glasgefäß außen abgeleitet, so dauert die Drehung länger an, indem nun außen durch Influenz entgegengesetzte Elektricität angezogen wird, so dass sich das Glasgefäß nach und nach wie eine Leydener Flasche ladet.

Man kann in der That das Ueberströmen der Elektricität aus einer Spitze auf eine gegenüber oder in der Nähe befindliche Glaswand dazu verwerthen, eine Art Leydener Flasche ohne Belegung zu construiren, die ich kurz »Vacuumflasche« benennen will.

Dieselbe besteht aus einem gewöhnlichen (etwa 1 Liter fassenden) luftdicht verschlossenen und gut evacuirten Kolben, durch dessen Stöpsel eine Elektrode eingeführt ist. Fasst man die Flasche mit der Hand und nähert die Elektrode dem Conduktor einer Elektrisirmaschine, so ladet sie sich ganz wie eine gewöhnliche Leydener Flasche, berührt man dann die Elektrode mit der Hand, so erfolgt ein Schlag verbunden mit heller Lichterscheinung im Inneren, weil nunmehr die gesammte aufgespeicherte Elektricität sich wieder rückwärts entladet.

Ist das äußere Ende der Elektrode spitz, so erfolgt, nachdem die Flasche geladen ist, von selbst langsame Entladung durch die Spitze, welche minutenlang anhält. Stellt man also eine derartige geladene Flasche in ein vollkommen dunkles Zimmer, so beobachtet man Sekunden oder gar Minuten lang das Innere

mit diffusem phosphorischem Lichte gefüllt. Bei Annäherung der Hand an die Spitze wird das Leuchten intensiver, hört aber desto früher auf. Gegen Ende wird es deutlich intermittirend*).

Man kann die Flasche auch in umgekehrter Weise laden, nämlich auf die äußere Glaswand von dem Conduktor Funken überspringen lassen, während man gleichzeitig die Elektrode ableitend mit der Hand berührt. Ist die Elektrode fein zugespitzt, so dass die dem Conduktor gleichnamige Elektricität ausströmen kann, so ist selbst diese ableitende Berührung nicht nöthig.

Ist ein Rohr mit einer Spitze versehen, so schlägt gewöhnlich bei allzugroßer Annäherung von dem Conduktor ein Funke auf diese Spitze über und durchschlägt dieselbe.

Hittorf (1869) erwähnt gelegentlich eine ähnliche Beobachtung, dass nämlich bei sehr stark evacuirten Röhrchen in den in der Glaswandung enthaltenen, beim Ausziehen durch Verlängerung von Gasbläschen entstandenen beiderseits geschlossenen Kanälen beim Durchgang der Hauptentladung hin und her gehende Ströme inducirt werden, welche die Kanäle gewöhnlich an den spitz zulaufenden Enden aufsprengen.

Jedes gläserne Entladungsgefäß, z. B. eine Geißler'sche Röhre oder das bei meinen Versuchen gebrauchte große elektrische Ei ist nun in gewissem Sinne eine Vacuumflasche.

Befindet sich die Funkenstrecke etwa an der negativen Seite (Fig. 437 und 438), so wird sich das Gefäß ebenso wie eine Vacuumflasche

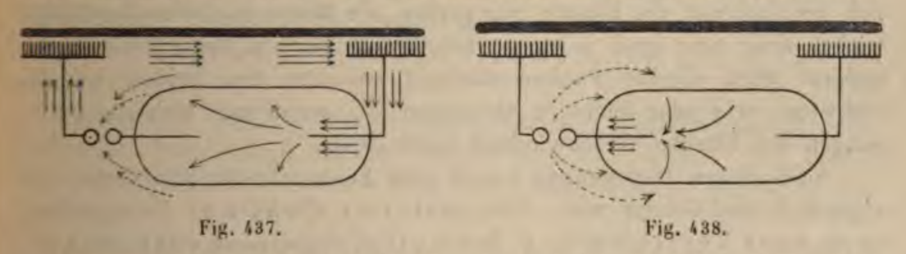


Fig. 437. Fig. 438.

im Innern positiv elektrisch laden, so lange bis an der Funkenstrecke die zur Entladung nöthige Potentialdifferenz erreicht ist, dann aber wird plötzliche Entladung eintreten und sich eine intensive Lichterscheinung bemerkbar machen, welche an Glanz die erste, falls diese überhaupt wahrzunehmen war, weit übertrifft. Die Strömung bei der Ladung ist in Fig. 437 dargestellt. Dabei bedeuten die punktirten Pfeile elektrische

*) Aehnliche Versuche mit Vacuumröhren hat auch Bottomley (Nat. **23**, 218, 1880) ausgeführt. Spottiswoode (1878) verband die Elektroden einer Geißler'schen Röhre mit den Belegungen eines Condensators unter Zwischenfügung einer Luftstrecke, in welcher die Entladung als elektrischer Wind übergehen musste. Dieselbe dauerte ebenfalls minutenlang.

Verschiebung im Dielektricum (oder elektrischen Wind). Fig. 438 zeigt die Entladung. Dieselbe stellt eine rings um die Kathode sich schließende Strömung dar, welche die Strömung im Hauptkreise, falls die Funkenstrecke nur sehr klein ist, kaum merklich afficirt. Entfernt man die Spitzen des Funkenmikrometers über Schlagweite, so ist auch bei der Entladung die Stromintensität nur gering. Nähert man dieselben aber bei eingeschalteter Flasche bis auf Schlagweite, so kann die Stromintensität so hoch ansteigen, dass eine direkte Funkenentladung zwischen beiden Elektroden stattfindet. Würde die Funkenstrecke statt auf der negativen auf der positiven Seite eingeschaltet, so würde mutatis mutandis dasselbe gelten wie im erstbeschriebenen Falle. Bei Vermeidung einer Funkenstrecke ist die Stromintensität ebenso wie bei großen Funkenstrecken sehr gering.

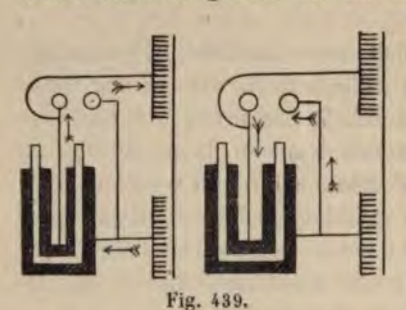


Fig. 439.

Um die abwechselnde Ladung und Entladung des Gefäßes anschaulicher zu machen, habe ich in Fig. 439 einen analogen Fall für die gewöhnliche Leydener Flasche dargestellt, ein Schema, welches etwa der Lane'schen Maßflasche entsprechen würde.

Würden die beiden Kugeln durch Spitzen ersetzt, so hätte man auch den Fall der begleitenden langsamen Entladung, und würde endlich die Capacität der Flasche nur gering, die Menge zuströmender Elektricität aber sehr groß sein, so könnte ebenso wie beim Entladungsapparat auch direkte Funkenentladung zwischen den beiden Kugeln eintreten, wie sehr leicht zu übersehen ist, wenn man sich die Belegungen der Flasche verschwindend klein denkt.

Nach diesen Darlegungen leistet eine Funkenstrecke also mehr, als eigentlich beabsichtigt war. Sie gestattet nicht nur Vergrößerung oder Verkleinerung der Entladungsintensität im Allgemeinen, sondern bewirkt gleichzeitig eine Verschiedenheit der Intensität an Kathode und Anode derart, dass derjenigen Elektrode, welche direkt mit der Maschine in Verbindung steht, also die Elektricität langsam einströmen lässt, eine geringere Intensität zukommt als der anderen, die durch die Funkenstrecke isolirt ist und somit die angehäufte Elektricität plötzlich entladet. Das scheinbare Paradoxon, dass die Intensität an beiden Polen verschieden sein kann, beruht natürlich einfach darauf, dass die beiden Theile der Entladung nicht gleichzeitig sind und unter Intensität die in der Zeiteinheit durchfließende Elektricitätsmenge für den betreffenden Moment zu verstehen

ist, nicht der Mittelwerth berechnet als Quotient der während eines längeren Zeitraumes übergeführten Elektricität durch die Anzahl dieser Zeiteinheiten.

Die oben dargelegten Versuchsergebnisse lassen sich hiernach einfach so aussprechen:

Glimmentladung entspricht geringer negativer und geringer positiver Intensität.

Büschelentladung geringer negativer und großer positiver Intensität.

Streifenentladung großer negativer und geringer positiver Intensität.

Funkenentladung großer negativer und großer positiver Intensität.

Ein bestimmter spezifischer Farbenunterschied des positiven oder negativen Lichtes ist nicht vorhanden. Zuweilen erscheinen beide fast gleich gefärbt, bald neigt das positive, bald das negative mehr zu rother oder blauer Nüance, so dass bei gleicher Dicke der leuchtenden Schicht der Unterschied offenbar hauptsächlich in der verschiedenen Intensität der Strömung zu suchen ist.

Die Art und Weise der Abhängigkeit lässt sich leicht erkennen, wenn wir durch Abänderung der Funkenstrecke allmähliche Uebergänge hervorrufen. Als Regel gilt:

»Zieht sich die Entladung auf einen engeren Querschnitt zusammen, so wird die Farbe mehr röthlich, verbreitet sie sich dagegen auf größere Flächen, so ändert sich die Farbe in bläulich.«

Abgesehen von verstärkter Absorption der Strahlen bei größerer Dicke der leuchtenden Schicht*) könnte man auch sagen: »Bei großer Stromdichtigkeit ist die Farbe roth, bei geringer blau«, und auch umgekehrt:

»Ist die Farbe roth, so ist daselbst die Stromdichtigkeit groß, ist die Farbe blau, so ist die Stromdichte gering.«

Da gewöhnlich (bei gleichem Querschnitt) das negative Licht blau, das positive roth erscheint, so ist zu schließen, dass in solchem Falle die Stromintensität an der Kathode geringer ist als an der Anode, d. h. dass sich die Einzelentladungen an der Kathode rascher folgen, als an der Anode. Dasselbe gilt vom negativen Glimm- und Büschellicht. Somit können diese nicht gleichzeitige Erscheinungen sein, wodurch nicht ausgeschlossen sein mag, dass in bestimmter Periode doch einmal Zusammenfallen eintritt.

---

*) Vergl. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. **2**, 299, 1883.

Selbst die beiden Theile des negativen Glimmlichts, nämlich der »rothe Saum« und die »blauen Glimmlichtstrahlen«, sind hiernach in Bezug auf die Intensität und folglich auch der Zeit respektive Dauer nach verschieden.

Für die zeitliche Verschiedenheit zwischen dem Auftreten des positiven und negativen Lichtes spricht folgende Mittheilung von Goldstein (1876):

»Während man bisher die Existenz des positiven und negativen Lichts als räumlich durchaus getrennt anzusehen pflegte, so dass zwischen beiden sich gewöhnlich ein dunkler Raum befand oder höchstens Berührung beider Lichter eintrat, habe ich gefunden, dass das positive und negative Licht einander auf beliebig weite Strecken völlig durchdringen können. Bei Anwendung des einfachen Induktionsstromes ist es das negative Licht, welches mit zunehmender Verdünnung in die Säule der positiven Schichten hineinwächst und dieselben schließlich völlig durchsetzen kann.«

Goldstein bemerkt ferner:

»Die bisher angenommene Existenz einer zwiefachen Leitung in den verdünnten Gasen, welche bezüglich dem sogenannten positiven und negativen Lichte entspricht, kann ebenso wenig festgehalten werden, als es noch wahrscheinlich ist, dass der Entladungsvorgang, wie er im »positiven« Lichte sich darstellt, analog ist der metallischen oder elektrolytischen Leitung. Positives und negatives Licht sind vielmehr gleicher Art; ihre Differenzen sind nur Unterschiede des Grades, und es ist möglich, eine continuirliche Reihe von Zwischengliedern zwischen beiden herzustellen.«

»In einer Reihe von mir angestellter Versuche verhält sich die Entladung an der Kathode so, als ob sie daselbst durch eine Menge feiner Poren stattfände. . . .

»Nach den übereinstimmenden Beobachtungen einer großen Reihe von Autoren bestehen charakteristische, theilweise sehr bedeutende Unterschiede zwischen den Spektris des positiven und des negativen Lichts mancher Gase. Sicher constatirt dürften diese Differenzen scheinen für Stickstoff bezugsweise Luft und Wasserstoff.

»Indem ich diese Gase zur Untersuchung auswählte, ist es mir gelungen, das Spektrum des positiven Lichts mit Luft, Stickstoff oder Wasserstoff gefüllter Röhren von beliebiger Form durch sehr starke Verdünnung oder durch Verstärkung der Entladungsintensität in ein Spektrum des Kathodenlichts überzuführen.«

Nach allem scheint es nur durch die Annahme intermittirender Entladungen möglich, die beobachteten complicirten Lichtgebilde einigermaßen zu erklären. Gegen die intermittirende Natur der Entladung

spricht namentlich, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, bei den anscheinend stetigen Batterieentladungen Potentialschwankungen auf den Elektroden nachzuweisen.

Es muss indess einestheils daran erinnert werden, dass solche Entladungen nur zum kleinsten Theile leuchtende sind, vielmehr (unserer Annahme zufolge) der größte Theil des Stromes als stetige convektive Entladung übergeht, somit die Intermittenzen nur äußerst geringe Schwankungen erzeugen können, ferner daran, dass das zwischen den aufeinanderfolgenden Entladungen liegende Zeitintervall wahrscheinlich so klein ist, dass eine Messung der Potentialschwankungen mit Hülfe der bekannten Apparate ebenso unmöglich erscheint, als die Messung der akustischen Druckschwankungen in einer Orgelpfeife mittelst eines gewöhnlichen Manometers (ohne Kundt'sches Ventil).

Ferner ist zu berücksichtigen, dass wie einestheils schon aus dem Früheren folgt und wie auch G. Wiedemann und Rühlmann (Wied. Elektr. **4**, 463) direkt nachgewiesen haben »zur Einleitung einer Entladung in der Gasschicht an der positiven Elektrode ein größerer Antrieb auf die auf der Flächeneinheit aufgehäufte Elektricität erforderlich ist, als an der negativen Elektrode*)«.

Die Entladung wird also, wenn sie überhaupt eintritt, an der Kathode ihren Anfang nehmen.

Ist der Widerstand der Leitung sehr gross, kann also die einmal eingeleitete Entladung nicht durch die ganze Strecke fortschreiten, d. h. genügt die Zufuhr von Elektricität nicht zur Erzeugung von Funkenentladung, so breitet sich diese erste Entladung über eine mehr oder minder große Fläche der Kathode aus und bildet den »rothen Saum«. Sie überträgt die Elektrisirung der Kathode auf diejenige Luftschicht, an welcher sie ein Ende nimmt. Zwischen letzterer und der Oberfläche der Kathode ist also nunmehr kein beträchtliches Gefälle mehr, dieser Raum kann somit nicht von Entladung durchsetzt werden und wird zum »dunkeln Kathodenraum«.

Dass der Potentialwerth innerhalb desselben wirklich nahezu constant ist, lässt sich aus den messenden Versuchen Hittorf's (1883 und 1884) erkennen, welchen zufolge im dunkeln Raume das Potentialgefälle, wie auch die Untersuchungen von Warren de la Rue und H. Müller (1878 und 1879) ergeben, relativ sehr gering ist.

Erst jenseits der elektrisirten Luftschicht ist also wieder Entladung möglich, sie wird aber nur dann eintreten, wenn die Ladung der Kathode hinreichend gestiegen ist, um das Gefälle des Potentials daselbst bis zum Entladungswerthe zu erhöhen. Auch diese im Allgemeinen von dem

---

*) Vergl. auch Röntgen, Gött. Nachr. 1878, pag. 390—404.

rothen Saum verschiedene, und zwar unmessbar wenig spätere Entladung in Form der »Glimmlichtstrahlen« schließt im Allgemeinen in der Nähe der Kathode ab, eine Wolke elektrisirter Luft erzeugend, die sich als elektrischer Wind der Anode nähert.

Ist die Zufuhr der Elektricität genügend groß, so wird die Entladung nach der Bildung der Glimmstrahlen kein Ende nehmen, sondern nach äußerst kurzer Zeit hinter oder innerhalb der elektrischen Luftschicht abermals beginnen, es entsteht das »negative Büschellicht«. Da dasselbe an seiner Wurzel von negativer elektrisirter Luft umgeben ist, welche eine seitliche Ausbreitung hindert, erscheint es hier zusammengedrückt und dehnt sich erst bei weiterem Fortschreiten aus, nimmt also die Form eines Lichtpinsels an, der durch den »Trennungsraum« von den Glimmlichtstrahlen getrennt ist.

Aehnlich wie an der Kathode negative Luft als Hindernis wirken kann, so an der Anode die durch das Glimmlicht erzeugte positive Luft. Dieselbe trennt als »positive Intermittenzstelle« »positives Glimmlicht« und »positives Büschellicht«.

Es erscheint unnöthig, ins Einzelne genau alle beschriebenen Formen zu erklären, da es ein Leichtes ist, sich aus den gegebenen Abbildungen in umgekehrter Weise die Anordnung der Elektrisirung, welche die betreffenden Formen bewirkte, zu ermitteln. Nur die häufig zu beobachtende Schichtenabsonderung an positivem und negativem Büschellicht möge noch besonders hervorgehoben werden. Im Grunde ist dieselbe nichts anderes, als eine Wiederholung der Bildung des Trennungsraumes. Es kann der Fall eintreten, dass z. B. in Folge allzureichlicher Anhäufung elektrisirter Luft die Zufuhr der Elektricität nicht ausreichend ist, um das Büschellicht zur Anode fortzusetzen, sodass also Stillstand des leuchtenden Entladungsprozesses und Bildung einer elektrischen Luftwolke stattfindet, bis die Entladung von neuem beginnt, die elektrische Luftwolke überspringend, sodass in letzterer nur convektive Ausgleichung der Elektricität stattfinden kann.

Im Grunde genommen ist die Schichtenbildung auf dem Gebiete elektrischer Entladungen dasselbe, wie die Erzeugung von Saitenschwingungen durch Streichen mittelst des Violinbogens auf akustischem Gebiete (die Entladung hält ein: die Saite ist gespannt — die Entladung beginnt wieder: die Saite schnellt zurück).

Hiermit scheinen die nachfolgenden Beobachtungen von Goldstein (1876) in guter Uebereinstimmung zu stehen:

»Die Helligkeit der einzelnen Schichten ist keine gleichmäßige, auch nicht zur Richtung der Entladung symmetrisch. Vielmehr hat jede Schicht nahe ihrer negativen Begrenzung ein Helligkeitsmaximum, von dem aus

die Intensität nach der positiven Seite allmählich — desto langsamer, je länger die Schicht ist — abnimmt.

»Ausser der Asymmetrie in der Helligkeit und der geometrischen Form zeigen verschiedene Theile einer und derselben Schicht oft selbst ungleiche Färbung; abgesehen von verschiedenen Nüancen und Sättigungsgraden einer und derselben Farbe treten nicht selten auch ganz verschiedene, im auffallendsten Contraste stehende Farben auf, welche dann in senkrecht zur Entladungsrichtung gelagerten Zonen der Schicht aufeinander folgen: so z. B. Roth und Blau, Gelb und Blau u. dgl. m. Selbst mehr als zwei Farben kann eine einzelne Schicht zugleich zeigen.

»Jede einzelne Schicht des positiven Lichtes ist ein dem früher sogenannten negativen oder Kathodenlichte entsprechendes Gebilde, und das geschichtete positive Licht besteht eigentlich aus einer Aufeinanderfolge von Complexen negativen Lichtes.«

Den Beobachtungen von Hittorf und Warren de la Rue und H. Müller zu Folge ist wie zu erwarten das Potentialgefälle zwischen den Endflächen einer dunkeln Schicht geringer als zwischen den Grenzen einer hellen Schicht.

Bezüglich der Funkenentladung ist nur wenig zu bemerken. Falls sie nicht durch eine gleichzeitig damit stattfindende (d. h. mit ihr rasch alternirende) Entladungsart gestört wird, bildet sie eine die beiden Elektroden verbindende Lichtlinie, welche nicht durch dunkle Räume unterbrochen ist. Sie erfordert, dass genügend Elektricität zufließe, um ein Stocken der Entladung, wie es bei den übrigen Entladungsarten an den dunkeln Räumen geschieht, zu vermeiden.

Ist einmal eine Durchbrechung des Dielektricums erfolgt und somit ein von verdünntem, heißem Gase gefüllter Kanal gebildet, so genügt ein geringerer Potentialunterschied zur Unterhaltung des Stromes*) und falls die zur Offenhaltung des Funkenkanals genügende Menge Elektricität nachströmt, bildet sich eine scheinbar continuirliche Entladung durch das Dielektricum, der galvanische Lichtbogen.

Lecher (1887) leitete von den Kohlenspitzen eines Lichtbogens Zweigleitungen nach einem Condensator. War der Lichtbogen intermittirend, so mussten sich die Leitungen erwärmen, andernfalls kalt bleiben, was nach der Verlängerung dieser Drähte beurtheilt wurde. Dabei fand sich, dass eine solche Wirkung eintrat, sobald der Lichtbogen zischte. Silber- und Kupferelektroden gaben keine Wirkung, Eisen- und Platinelektroden dagegen eine sehr intensive. Bei Platinelektroden brannte

*) Varley, Proc. Roy. Soc. **19**, 236, 1871.

der Lichtbogen ruhig bei 3 mm Abstand. Wurde derselbe aber auf $1^1/_2$ mm verringert, so erlosch der Lichtbogen plötzlich mit lautem Knall. Beim Ausschalten des Condensators oder beim Einschalten einer Spirale in die Leitung trat die Wirkung nicht ein. War die Spirale inducirende Spirale eines Ruhmkorff, so erschienen an der inducirten Spirale bei brennendem Lichtbogen continuirlich kleine Fünkchen.

Nach den Beobachtungen von Gassiot (1863) geht die durch eine starke Batterie hervorgebrachte Streifenentladung nach einiger Zeit von selbst in den Davy'schen Lichtbogen über, bei welchem die Unterschiede von positivem und negativem Licht, sowie der dunkle Raum verschwinden und eine zusammenhängende Lichtmasse beide Elektroden verbindet.

Hittorf (1874) wiederholte den Versuch mit einer Batterie von 400 Chromsäureelementen in Luft von gewöhnlicher Dichte. Als Elektroden dienten eine Stahlspitze und eine Stahlplatte.

»Der erste Funke scheint stets eine Glimmentladung zu sein. In den meisten Fällen geht dieselbe so rasch in Bogenentladung über, dass sich die Beschaffenheit nicht feststellen lässt.

»Sehr gut gelingt dies aber, wenn die Elektroden 3—4 mm dicke Platindrähte sind und einander so genähert werden, dass zwischen dem Ende der Kathode und einer Stelle der Anode, welche vom Ende entfernt liegt, die leuchtende Entladung erfolgt. Dieselbe berührt letztere nur in einer kleinen Fläche und breitet sich zu einer den Querschnitt des negativen Drahtes bedeckenden Scheibe von Glimmlicht aus. Dauert dieses Licht nur kurze Zeit, so bringt es das Ende der Kathode zum Glühen und Schmelzen, während die Anode sich wenig erhitzt.«

Hittorf (1874) verband ferner die Elektroden mit den Belegen eines Condensators und schaltete gleichzeitig als Widerstand eine Flüssigkeitssäule ein. »Bei genügender Verminderung des Widerstandes erscheint plötzlich das Licht im Spiegel wieder stetig.

»Bestehen Condensator und Batterie aus einer größeren Zahl von Stanniolblättern und Elementen, so ist das Licht, welches jede Entladung in der Gassäule erzeugt, nicht mehr dasjenige der Glimmentladung, sondern hat das Aussehen, welches durch die Leydener Flasche allbekannt ist. Die Schichtung, der dunkle Raum und das negative Glimmlicht fehlen; eine zusammenhängende Lichtmasse füllt den Zwischenraum der Elektroden ganz aus und endigt auf der Kathode in einzelnen, hellen Metallfünkchen.

»In dem Maße, als die Verkürzung der Widerstandssäule nur einem immer kleiner werdenden Bruchtheile der Ladung des Condensators Zeit zur Entladung durch das verdünnte Gas lässt, erscheint das charakteristische Licht der Glimmentladung in demselben wieder. Dies gilt natür-

lich auch für Grenzfall, wo das Licht stetig geworden ist. Der Condensator entladet sich nun nicht mehr, sondern bleibt mit der Spannungsdifferenz der Elektroden des leuchtenden Gases geladen, ganz wie wenn er zwischen den Enden eines metallischen Stromleiters läge.«

Warren de la Rue und H. Müller (1879) suchten nachzuweisen, dass Streifenentladung und Bogenentladung ineinander übergehen können. Stenger (1885) ist indess der Ansicht, dass die genannten Forscher überhaupt keine eigentliche Bogenentladung bei ihren Versuchen erhielten, da diese zur Voraussetzung hätte, dass glühende Metalldämpfe den Raum zwischen den Elektroden erfüllen. Eine von ihm gemachte Beobachtung zeigt auch direkt, dass ein stetiger Uebergang nicht möglich ist. »Verlängerte ich bei einem Drucke von 10 mm den Bogen . . . bis der Widerstand sich bis zum Erlöschen desselben steigerte, so trat unmittelbar vorher an der Anode eine etwa 1 mm dicke, 10 mm lange Schicht blauen Glimmlichtes auf, das nach wenigen Sekunden mit dem Licht zwischen den Kohlen verschwand. Während also der Widerstand zu groß wurde, als dass die Bogenentladung fortbestehen konnte, reichte das Leitungsvermögen der noch glühenden Metalldämpfe noch kurze Zeit hin, einen weit schwächeren Strom unter Glimmlichterscheinung zu ermöglichen.«

Moigno beobachtete, dass bei Entstehung des Lichtbogens zunächst an der negativen Elektrode ein weißer Lichtfleck auftritt und nun erst allmählich die positive Elektrode erglüht.

Nach van der Willigen geht der Lichtbogen zwischen Kupferelektroden von einer auf der Kathode ruhenden hellen Stelle aus.

Die Ungleichheit der Erwärmung der Elektroden wurde bereits von Ritter (1801) beobachtet, später von Neef (1845) bei dem magnetischen Hammer.

Nach Matteucci (1849) ist die Temperaturdifferenz der Reihe nach geringer bei Elektroden aus Eisen, Kupfer, Platin, Blei, Wismuth und Zinn.

Hittorf (1874) schildert die bei seiner Tauchbatterie von 1600 Elementen bei Einschaltung immer längerer Säulen von Jodcadmiumlösungen in folgenden Worten:

»Die Bogenentladung geht zunächst in die stetige Glimmentladung über. Der Unterschied in der Temperatur der beiden Elektroden ist hier außerordentlich groß. Beträgt der aufgenommene Widerstand weniger als 50000 S.-E. und bestehen die Elektroden aus 2 mm dicken Platindrähten, so erhitzt das blaue Glimmlicht, welches bei dieser Dichte der Luft kaum $^1/_4$ qmm bedeckt, den negativen Draht zum heftigsten Weißglühen, schmilzt das Ende desselben zu einer dicken Kugel und erhält sie flüssig, während das Ende des positiven Drahtes nur stark roth glüht. Recht auffallend contrastirt diese außerordentlich hohe Temperatur der

Gasschicht um die Kathode gegen die nicht empfindbare Erwärmung, welche derselbe Strom in den dünnen, ihn leitenden Metalldrähten bewirkt.«

Stenger (1885) konnte dadurch, dass er den Lichtbogen im Vacuum erzeugte, nahezu gleiche Wärmeentwicklung an beiden Polen erhalten; Drucke unter 1 bis 2 mm konnten nicht erzielt werden in Folge von Gasentbindung aus den Kohlenstäben selbst. Das Spektrum des Bogens zeigte namentlich Wasserstoff und Metalllinien.

Bückmann (1881) schmolz eine Plücker'sche Spektralröhre während des Durchgangs der Entladungen in der Mitte der Capillaren durch und fand dann, dass die Gasdichte in den beiden Hälften nicht gleich groß war, geringer in dem die Kathode enthaltenden Theil, was sich wohl durch die dort herrschende höhere Temperatur erklärt.

Diese höhere Erhitzung der Kathode bei vorwiegend leuchtender Entladung hat Hittorf erklärt durch die heiße Schicht von Glimmlicht, welche deren Oberfläche bedeckt.

Die auffallende stärkere Erwärmung des positiven Poles bei vorwiegend convektiver Entladung glaubt Edlund durch eine entgegenwirkende Kraft erklären zu können.

Richtiger würde man vielleicht die durch Gasreibung an den Elektroden bedingte Elektricitätserregung in Betracht ziehen. (Nach Hoorweg*) würde Reibungselektricität allerdings mit Thermoelektricität zu identificiren sein.)

V. v. Lang (1885 und 1887) bestimmte die scheinbare elektromotorische Gegenkraft des Lichtbogens zuerst zu 39 Volt, später zu 37 Volt.

Fröhlich (1883) hatte gefunden: 39 Volt, Peukert (1885) 35 Volt und Edlund (1867, 1868, 1870 und 1885) 41 Volt.

B. Nebel (1886) fand, dass die Gegenkraft auch vom Durchmesser der Kohle abhänge. Bei 10 mm — Kohle betrug sie 39 Volt, bei 14 mm — Kohle 31 bis 36 Volt, je nachdem die Stromstärke Werthe von 10 bis 30 Amp. hatte.

Arons (1887) findet die Gegenkraft = 39,6 Volt und den Widerstand = 1,6 Ohm bei einer Stromstärke von ca. 4,1 Amp.

Bei Versuchen von Luggin (1887) fand sich für Kohlenstäbe die Spannung $k = 40{,}04 + 0{,}76\ L$ Volt (L = Länge in mm). Wurde das Potentialgefälle im Lichtbogen mittelst eines seitlich eingeführten Kohlenstiftes untersucht, so ergab sich ein starker Sprung in der Nähe der Anode.

Für Metalle ergeben sich (nach v. Lang) Werthe, die eine ähnliche Reihe bilden wie die Schmelzpunkte.

---

*) Wiedem. Ann. **11**, 568, 1881.

Lecher (1888) glaubt, dass die von **Edlund** (1867 und 1868) vermuthete Gegenkraft weder beim Funken noch beim Lichtbogen existirt. Allerdings lässt sich, wie bereits **Edlund** und die genannten anderen Forscher dargethan haben, der Widerstand des Lichtbogens durch einen Ausdruck von der Form $a + bl$ wiedergeben, doch kann a nicht nur als eine elektromotorische Gegenkraft gedeutet werden, sondern auch als eine vom Strome geleistete Arbeit. Ferner ergab sich, dass der Potentialsprung nicht an beiden Elektroden gleich vertheilt ist, sondern dass derselbe in einem speciellen Falle an der heißeren Anode 36, an der kälteren Kathode nur 10 Volt betrug.

V. Einfluss der Gasdichte.

Wurde unter im Uebrigen gleichen Bedingungen wie bei den auf Seite 252 besprochenen Versuchen der Druck der Luft verkleinert oder

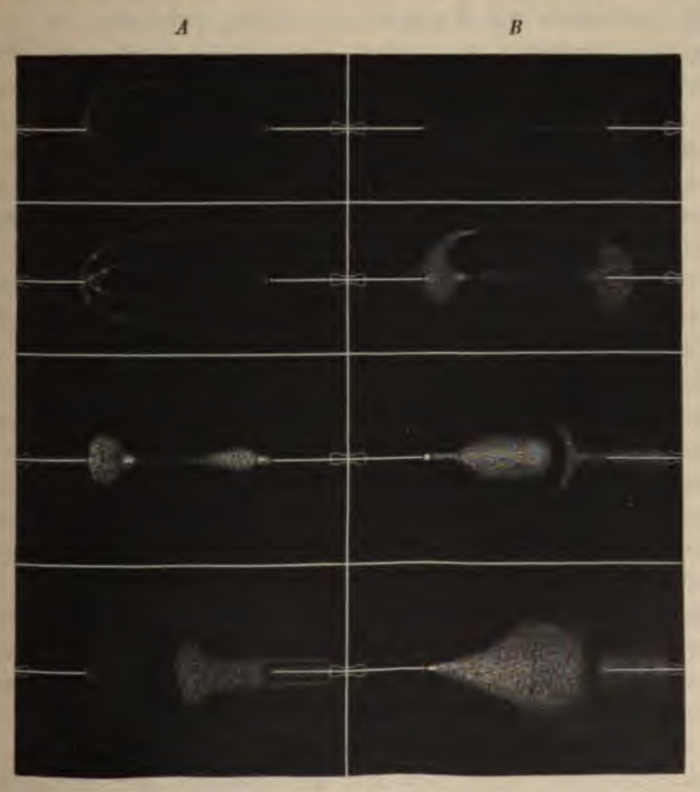


Fig. 440.

vergrößert, so ergaben sich Aenderungen der Entladung, wie sie die Fig. 440 zeigt.

Die Figuren *A* zeigen die Aenderungen der Büschelentladung, die Figuren *B* diejenigen der Streifenentladung, und zwar nach wachsenden Drucken geordnet. Ein Vergleich der Figuren einer Reihe lehrt:

»Mit abnehmender Dichte dehnen sich die Lichterscheinungen mehr und mehr aus, mit zunehmender schrumpfen sie zusammen und zeigen ein Bestreben zur Verzweigung.«

»Durch große Verdünnung wird, ähnlich wie durch eine Funkenstrecke an der Kathode Streifenentladung begünstigt.«

»Geringe Verdünnung beeinträchtigt die Bildung des Lichtstreifens, so dass Büschelentladung vorherrschend wird, ähnlich wie bei einer Funkenstrecke an der Anode.«

»Die Glimmentladung zeigt bei Verdünnung ein Streben, in Streifenentladung überzugehen, bei Verdichtung in Büschelentladung.«

Was schließlich die Funkenentladung anbelangt, so tritt nur eine geringe Aenderung ein, indem die mittlere Strecke derselben mit zunehmender Verdünnung sich immer mehr verbreitert. Die Ausgangspunkte an den Elektroden bleiben stets Punkte, die in der Regel glänzende Metalldampfbüschel aussenden. Bei hohen Verdünnungen lagert sich um diese Metalldampfbüschel auf der Kathode ein mehr oder minder ausgedehntes Stück des »rothen Saumes«, welches zuweilen die ganze Rückfläche der Elektrode überzieht, an den einspringenden Stellen dicker werdend, manchmal gar die ganze Kugel einhüllend, so dass diese auf ihrer Vorderseite überhaupt nur diesen dünnen Lichtsaum zeigt.

Hittorf (1869) schreibt über den Einfluss der Verdünnung:

»Bei gewöhnlichem Drucke bedeckt in der Lichthülle, welche dem momentanen Blitze des Induktionsapparates folgt, das blaue Glimmlicht auf der Oberfläche der Kathode nur ein Fleckchen, dessen Größe wenig vom Querschnitt der Hülle verschieden ist, und man muss mit Neef und Du Moncel eine Vergrößerung zu Hülfe nehmen, um zwischen den verschiedenfarbigen Lichtern den dunkeln Raum zu entdecken. Je weiter die Verdünnung des Gases voranschreitet, über eine desto größere Fläche der Kathode dehnt dieselbe Entladung ihr Glimmlicht aus. Es vergrößert sich besonders schnell, wenn die Spannkraft unter 2 mm gesunken ist. . . . Man wird die Oberfläche eines beliebig langen Drahtes damit umhüllt sehen, wenn die Verdünnung hinreichend weit und der Durchmesser der Röhre groß genug genommen wird.

»Das Glimmlicht dehnt sich mit der Abnahme der Dichtigkeit nicht allein über die Oberfläche der Kathode, sondern auch in dem umgebenden Raume weiter aus. Die Dicke der blauen Hülle, welche den negativen Pol umfasst, nimmt wieder besonders schnell zu, wenn die Spann-

kraft unter 2 mm gefallen ist, und füllt bei den äußersten Verdünnungen die weitesten Röhren aus.«*)

Nach Hittorf (1883 und 1884) nimmt die Potentialdifferenz mit abnehmender Gasdichte an den Enden einer von den Elektroden entfernten Lichtsäule bis zu einem Minimum ab, welches durch den in der Röhre zurückbleibenden Quecksilberdampf bedingt ist.

Th. Homén (1885) kommt zu dem Ergebnis:

»Auf Grund unserer Versuche mit durchgehenden Strömen ziehen wir den Schluss, dass man bei Leitung der Elektricität durch verdünnte Luft den Widerstand im Luftraume in zwei Theile theilen kann, von welchen der eine, der eigene Widerstand der Luft, dem Abstande zwischen den Elektroden proportional, der andere, der Uebergangswiderstand an den Elektroden, von demselben unabhängig ist. Der Widerstand der Luft, der unabhängig oder nur wenig von dem Querschnitt der Luftsäule abhängig ist, wächst stetig mit dem Druck und zwar proportional oder nahe proportional mit demselben. .... Der Widerstand an den Elektroden dagegen wächst mit der Verdünnung immer schneller.«

Hinsichtlich des Einflusses der Entladungsintensität findet E. Wiedemann (1883):

»Ist der Druck so niedrig, dass der dunkle Kathodenraum etwa 2 cm dick ist, während die Glimmlichtstrahlen selbst durch den Trennungsraum von der positiven Entladung geschieden sind oder auch gar kein positives Licht im Rohr mehr zu sehen ist, und lässt man dann allmählich die Maschine langsamer und langsamer gehen, so wächst aus der positiven Elektrode positives Licht heraus, das negative Licht dehnt sich beträchtlich aus, bis die Grenzen des positiven und negativen Lichtes verschmelzen. Der Zustand lässt sich beliebig lange erhalten.«

Eine merkwürdige Aenderung der Schichtung beobachtete Gassiot (1865) bei Anwendung einer Batterie von 4000 Kohle-Zink-Wasser-Elementen in äußerst verdünnter Kohlensäure unter Zwischenfügung von Wassersäulen als Widerstand. Bei Verminderung des Widerstandes kamen immer mehr (gegen die Kathode zu convexe) positive Schichten aus der Anode heraus, bis ihre Zahl 19 betrug, dann flossen die beiden nächst der Kathode zu einer einzigen doppeltconvexen Linse zusammen und hierauf der Reihe nach die übrigen. Da, wo die Lichtscheiben die Glaswand berührten, bildete sich, wenigstens in der Nähe der Kathode, ein metallischer Anflug.

Eine ähnliche isolirte Schicht in der Nähe der Kathode habe ich selbst gelegentlich bei mikroskopischer Elektrodendistanz beobachtet.

*) Ueber die ähnlichen Experimente von Crookes siehe Proc. Roy. Soc. **28**, 103, 1878; Compt. rend. **88**, 174, 283, 378, 743, 1879; Proc. Roy. Soc. **30**, 469, 1880; ferner auch Puluj, Wien. Sitzb. **81**, 1880.

VI. Einfluss der Form des Gefässes.

Das Gefäß, in welchem die Entladung stattfindet, wirkt unserer Annahme (S. 255) zufolge nach Art einer Vacuumflasche, Form und Substanz desselben sind also im Allgemeinen nicht gleichgültig.

Ist die Gefäßwand leitend (metallisch), so ist eine Ladung nach Art der Vacuumflasche unmöglich, bei geringem Durchmesser kann sie aber selbst die Rolle einer Elektrode übernehmen, derart, dass die der Kathode benachbarte Wand als Anode dient, die Strömung nun durch das Metall hindurch fortschreitet, bis zu dem die Anode umschließenden Theile, welcher dann, als Kathode dienend, die Entladung zur Anode veranlasst.

Findet die Entladung in freier Luft statt, so kann die den Entladungsraum umgebende äußere Luftmasse als Gefäß betrachtet werden.

Gleiches gilt auch von sehr weiten Gefäßen, deren Wand von der Entladung nicht mehr erreicht werden kann. In einem großen elektrischen Ei, wie es auf Seite 252 beschrieben wurde, dürfte die Entladung ebenfalls nur wenig von der Form, welche sie im freien Raume annimmt, abweichen, denn selbst in Geißler'schen Röhren lassen sich noch ziemlich ähnliche Lichtgebilde erhalten.

Eigentliche Glimmentladung tritt freilich nur äußerst schwierig auf. Selbst in einem ungewöhnlich weiten und großen Geißler'schen Rohr von 1 m Länge konnte ich etwas Aehnliches nur bei Anwendung sehr geringer Elektricitätsmengen erhalten, da sonst eine der anderen Entladungsarten eintrat. Die positive Elektrode war hierbei mit schwachem Glimmlicht bedeckt, dann folgte ein großer dunkler Raum in der kugelförmigen Erweiterung der Röhre, und erst der engere Theil des Rohres war wieder mit Licht erfüllt, das sich fast bis zu der von Glimmlicht umhüllten negativen Elektrode hinzog (Fig. 441).

Bei der Büschelentladung in einer Geißler'schen Röhre von 14 cm Länge besteht die auftretende Lichtmasse aus einem positiven Lichtstreifen und dem durch einen dunkeln Raum davon getrennten halbkugelförmigen blauen negativen Glimmlicht, welches die Spitze der Kathode umhüllt (Fig. 442).

Die Streifenentladung in Geißler'schen Röhren ist die gewöhnlich beobachtete. In der eben erwähnten Röhre von 14 cm hervorgerufen, stellte sie sich dar, wie es Fig. 443 zeigt. Während bei der Büschelentladung das Glimmlicht an der Spitze der negativen Elektrode erschien, tritt es hier an den Seitenflächen derselben auf. Ferner zeigt die Umgebung der positiven Elektrode ein mattes phosphorescirendes Licht.

Ging eine *Funkenentladung* durch dieselbe Geißler'sche Röhre, so beobachtete ich seitlich an der negativen Elektrode einen blauen Metalldampfbüschel, gegen den sich der Lichtstreifen hinzog ohne Discontinuität, aber auch ohne das Rohr völlig auszufüllen (Fig. 444). An

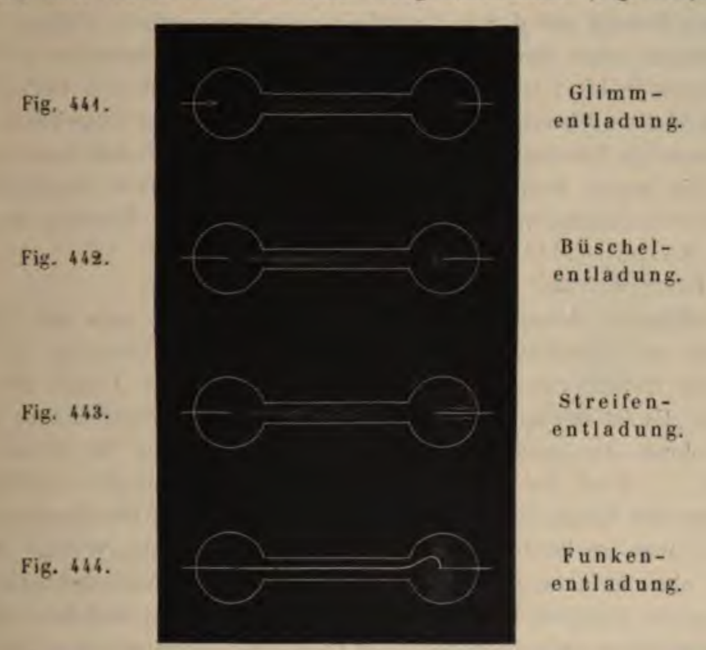


Fig. 441. Glimm-entladung.

Fig. 442. Büschel-entladung.

Fig. 443. Streifen-entladung.

Fig. 444. Funken-entladung.

der punktirten Stelle überzog sich das Glas mit dem bekannten hellgrünen Fluorescenzlicht, welches bei den übrigen Entladungsarten nicht auftrat, obgleich die Röhre die nämliche war.

Weit störender muss natürlich das Eindringen der Elektricität in die Gefäßwände dann werden, wenn sich an einer Stelle der Querschnitt der Röhre sehr stark verengt. So ist in einem Rohre, welches in der Mitte erweitert, an den Enden aber capillar ausgezogen ist, überhaupt nur Funkenentladung zu erhalten, da die die Elektroden eng umschließenden *Capillaren ebenso wirken, wie Glasröhrchen, welche auf die Spitzen des Funkenmikrometers aufgeschoben werden.* Ebenso bei einer in der ganzen Länge capillaren Röhre.

Man beobachtet dabei, dass die Querschnittsverminderung um so störender einwirkt, je mehr das Gas verdünnt wird, je mehr sich also die Lichterscheinungen auszubreiten versuchen. Es ist dies ganz natürlich, da bei dem engen Entladungsraum in dichter Luft im Wesentlichen die denselben umschließende Luftschicht als Gefäßwand zu betrachten ist und die eigentlichen Gefäßwände dabei überhaupt nicht erheblich geladen und entladen werden.

In sehr verdünnter Luft kann dagegen die Gefäßwand so starke Ladung annehmen, dass das Potentialgefälle an den Elektroden im Innern des Rohres ungemein klein wird, während es außen so hohe Werthe annimmt, dass Funken über weit größere Strecken als die Elektrodendistanz beträgt auf der Außenseite des Rohres entlang gleiten. Es muss allerdings sofort hinzugefügt werden, dass eine derartige Ladung der Gefäßwände bis jetzt nicht nachgewiesen wurde und sich vielleicht überhaupt nicht nachweisen lässt. Ich schließe vielmehr umgekehrt aus dem erschwerten Durchgang der Entladung auf deren Vorhandensein.

Die ersten Beobachtungen über den erschwerten Durchgang elektrischer Entladungen durch ein sehr vollkommenes Vacuum machte bereits Morgan (1785).

Hittorf (1869) beobachtete Folgendes:

»Röhren, deren Durchmesser weniger als 40 mm betragen, und welche mit hinreichend langen negativen Drähten versehen sind, zeigen an der Geißler'schen Pumpe ein Maximum für die Länge des Glimmlichts. Es ist um so kleiner und tritt bereits bei einer um so größeren Spannkraft des gasförmigen Mediums ein, je enger die Röhre gewählt wird. . . . Wird die Evacuirung fortgesetzt, so vermindert sich in solchen Röhren die Länge des Glimmlichts stetig. Ist ihr Durchmesser kleiner als 25 mm, so bleibt bei der äußersten Verdünnung, welche der Aspirator ohne Erhitzung des gasförmigen Mediums hervorzubringen vermag, der ganze negative Draht dunkel. Nur vom Ende, welches der Anode gegenüberliegt, geht noch negatives Licht aus, das jedoch, weil die mittlere dunkle Schicht desselben eine beträchtliche Dicke erlangt hat, erst in einiger Entfernung zu beginnen scheint. Seine schwach leuchtenden Strahlen erreichen eine bedeutende Ausdehnung und gehen durch fußlange Röhren. Die Glaswände, welche dieselben begrenzen, werden zur lebhaften grüngelben Fluorescenz gebracht und büßen an Durchsichtigkeit ein. Positives Licht ist meistens nicht wahrnehmbar. . . .

»Den höchsten Grad der Verdünnung erhält man durch gleichzeitige möglichst starke Erhitzung. Ich benutze hierzu die Dämpfe des kochenden Schwefels (447° C.) oder des Schwefelphosphors (530° C.). . . . Diesen Röhrchen gebe ich, um sie bequem erhitzen zu können, nur eine Länge von 5 bis 6 cm. Sie lassen ohne Weiteres selbst den stärksten Induktionsstrom nicht hindurch, indem derselbe von den herausragenden Platindrähten aus den Weg durch die Luft über die äußere Oberfläche des Glases vorzieht und als Funke hier übergeht. Um dieses zu verhindern, lege ich das Glasröhrchen in ein anderes weiteres und viel längeres und fülle mit einem dichteren isolirenden Medium, nämlich Terpentinöl, den Zwischenraum aus. Durch Drähte wird die Verbindung nach außen unterhalten. . . .«

Dass thatsächlich die Form des Gefäßes, nicht die Verdünnung der Luft das eigentliche Hindernis gegen die Entladung ist, geht aus der folgenden weiteren Beobachtung von Hittorf (1869) hervor:

»In dem Fig. 445 dargestellten Behälter sind die zwei Aluminiumdrähte *a* und *a*, welche als Elektroden dienen, zum Theil von einer weiten, zum Theil von einer engen Röhre umgeben. Die in letzterer

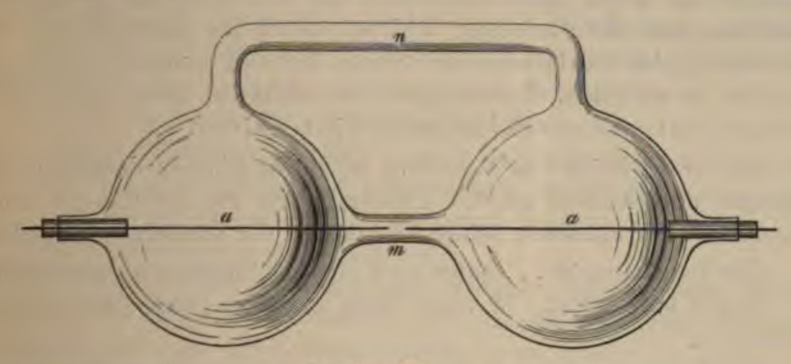


Fig. 445.

sich befindenden Enden hatten nur den kleinen Abstand von 1 mm. Die weiten Gefäße stehen noch durch eine zweite, ebenso enge, aber viel längere Röhre *n* mit einander in Verbindung.

»Wird in diesem Systeme die Luft allmählich verdünnt, so benutzt der Induktionsstrom anfangs nur die kurze Röhre *m*. Die lange *n* bleibt noch dunkel bei einer Dichte, bei welcher über dem Ende der Kathode in der engen Röhre *m* bereits das rothgelbe positive Licht aufgetreten ist. Jetzt braucht jedoch die Spannkraft der Luft nur wenig weiter verringert zu werden und der Induktionsstrom theilt sich zwischen beiden Röhren *m* und *n*, letztere zuerst mit ganz schwachem Lichte füllend. Bei fortgesetzter Evacuirung verstärkt sich rasch das Leuchten des Kanales *n* auf Kosten desjenigen von *m* und zuletzt bleibt dieser vollständig dunkel.«

Worthington (1883) wies nach, dass in den Vacuumröhren noch elektrostatische Anziehung unelektrischer Körper zu beobachten ist. Ein unelektrisches Metallplättchen wird von den Elektroden angezogen und, nachdem ein kleiner Funke übergesprungen ist, wieder abgestoßen.

Nach Goldstein (1886) ist in verdünnter Luft die der Kathode unmittelbar anliegende Schicht chamoisgelb gefärbt, die zweite erscheint blau und lichtschwach, die dritte violettblau und hellleuchtend. Die erste Schicht ist im Allgemeinen sehr dünn, kann aber bei plattenförmigen Kathoden von $2—2^1/_2$ cm Durchmesser bei den höchsten Graden der Verdünnung bis auf eine Entfernung von 2 cm von der Kathode ver-

folgt werden. Berührt die Kathode die Röhrenwand, so zieht sich die erste Schicht von den Rändern der Kathode zurück.

Hat die Röhre eine Form wie die bekannten Spektralröhren, so findet die Entladung in den weiten Theilen ungestört statt. Die Elektricität strömt aber nicht durch das Capillarrohr, sondern dient zunächst dazu, dasselbe nach Art des bei Influenzmaschinen gebräuchlichen Röhrencondensators zu laden. Erst wenn dort das Potentialgefälle groß genug geworden, geht die Entladung wirklich durch die ganze Röhre. Die Entladung im Capillarrohr erfolgt also in größeren Pausen als die in den Erweiterungen, sie entladet aber auch mehr Elektricität und erscheint somit intensiver.

Eine große Reihe von Versuchen über den Einfluss derartiger Verengungen des Gefäßes auf die Entladungsform hat Goldstein (1876) ausgeführt. Ich entnehme seiner Abhandlung die nachfolgenden Stellen:

»Die Schichtung ist . . . unter sonst gleichen Umständen desto schärfer und besser ausgebildet, je näher dem negativen Ende des positiven Lichtes. . . .

»Die Schichtung braucht sich nicht auf die ganze Säule des positiven Lichts zu erstrecken; für ein und dasselbe Gas zerfällt die Lichtsäule auf einer um so längeren Strecke in Schichten, je größer der Röhrendurchmesser ist — (hier die Entladungsgefäße als Rotationskörper gedacht, so dass die Länge des Durchmessers nach allen Richtungen in einem Querschnitt constant ist).

»Ist eine Röhre aus mehreren communicirenden Stücken zusammengesetzt, so verhält sich generell jedes dieser Stücke wie eine besondere Röhre, die ihre Elektroden an den beiden Eintrittsöffnungen des Stromes hat, welche letzteren ich als sekundäre Pole bezeichnen will. Hinter jedem solchen sekundär negativen Pol setzt die Schichtung mit neuer Schärfe und Deutlichkeit wieder an, auch wenn sie vor dieser Stelle, zwischen dem sekundär-negativen Pol und der Metallkathode wegen zu großer Länge der Lichtsäule schon völlig verwischt ist.

»Theilt man einen Cylinder in einen Abschnitt für die Kathode und in mehrere durch enge Oeffnungen communicirende, congruente Abschnitte, so werden die congruenten Theile sich wie congruente selbstständige Cylinderröhren verhalten, und an der negativen Eintrittsstelle des Stromes Licht von den Eigenschaften des negativen, darauf folgend bis zum sekundär positiven Pol positives Licht führen. Ist das Licht geschichtet, so hat man jetzt soviel Reihen von »Ordnungszahlen« der Schichten als Abschnitte.

»Jede Schicht irgend eines Abschnitts hat in jedem andern Abschnitt eine genaue in allen Merkmalen von Farbe, Helligkeit, Größe etc. über-

einstimmende Schicht. Dies ist diejenige Schicht jedes Abschnitts, welche die gleiche Ordnungszahl hat. . . . .

»Schließlich kann man also Röhren herstellen, welche, ohne dass irgend welche positive Schichten vorhanden wären, völlig von negativem Lichte erfüllt sind, das selbst bei bedeutenden Dimensionen der Gefäße sie in Länge und Weite vollständig, ohne noch einen lichtleeren Raum zu lassen, durchsetzt.

»Wenn man alle Querschnitte eines Entladungsgefäßes so vergrößert, dass die geänderte äußere Oberfläche der Entladung der vorigen Begrenzung geometrisch ähnlich bleibt, so wachsen die Schichtintervalle.

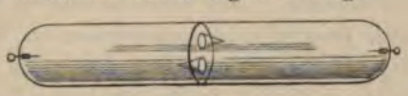
»Hierbei können die Gefäße wieder beliebige Form haben: prismatische, conische, cylindrische, ellipsoidische, sphärische u. s. w., oder auch beliebig aus einfachen Flächen zusammengesetzt sein.

»Um kurz Beispiele hervorzuheben:

»Wenn man conische Röhren von gleicher Apertur, aber in verschiedenem Abstande vom Scheitel aus dem Kegel herausgeschnitten, untersucht, so sind die Schichtintervalle desto größer, je größer der Scheitelabstand der betrachteten Stelle.

»In Cylindern von verschiedener Weite muss ceteris paribus den weitern Gliedern das größere Schichtintervall entsprechen.«

In Zusammenhang mit der Ladung der Gefäßwände stehen ferner die Ventilwirkungen bei conischen Verengungen, z. B. bei dem Trichterventil von W. Holtz (1880), dessen einfachste Form Fig. 446 zeigt.


Fig. 446.

»Die enge Trichteröffnung muss möglichst fein, und die Röhre selbst muss möglichst evacuirt sein, jedenfalls soweit, dass die durch eine feuchte Schnur verzögerte Flaschenentladung Schichtung in derselben erzeugt. Auch muss die Scheidewand selbstredend dicht an der Glaswand haften, sodass der Strom eben nur die Trichteröffnungen passiren kann. Im übrigen spielt die Länge oder Weite der Röhre, soweit meine Versuche reichen, keine Rolle. Die beabsichtigte Wirkung tritt aber überhaupt nur bei disruptiven Entladungen und auch mit Sicherheit nur dann ein, wenn die eingeschaltete Luftstrecke eine gewisse Größe nicht übersteigt. Letzteres ist aber bei Anwendung einer Influenzmaschine sehr einfach durch die verschiebbaren Hülsen des bekannten Einschaltungsapparates zu reguliren. Unter solchen Voraussetzungen wählt dann der Funkenstrom unter den beiden gebotenen Wegen allemal denjenigen, auf welchem die positive Elektricität zuerst in die Basis der Trichter gelangt.«

Auch in Luft von gewöhnlicher Dichte lässt sich eine Art Ventilwirkung erhalten.

W. Holtz (1876) brachte zwischen die Conduktoren einer Influenzmaschine einen Trichter aus Holz. Die Schlagweite wurde dabei kleiner, wenn die Spitze der positiven Elektrode zugewandt war.

Wird das Entladungsgefäß über die Elektroden hinaus verlängert, so erstreckt sich im Falle der Büschel- und Streifenentladung die Lichterscheinung auch in die Verlängerungen, da ja auch diese Theile der Vacuumflasche bilden.

Hittorf (1869) zeigte dies mit der in Fig. 447 dargestellten Röhre. War die rechtwinklig umgebogene, von einem Capillarrohr bis nahe zur

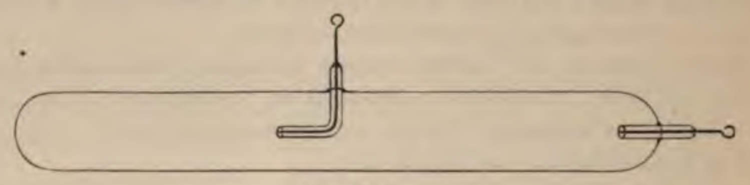


Fig. 447.

Spitze umhüllte Elektrode Anode, so bog sich das Licht sofort um, in die Richtung gegen die Kathode zu, war sie dagegen Kathode, so strahlte das Glimmlicht frei in den leeren Raum links, als ob sich dort die Anode befände.

Man muss also annehmen, dass, intermittirende Entladung vorausgesetzt, in rascher Folge Ströme negativer Elektricität von der Kathode zur gegenüberliegenden Wandung hin und sofort wieder (zur Anode) zurückgehen. Auf eine genäherte Magnetnadel wird also, da sich die rasch folgenden entgegengesetzten Wirkungen aufheben, keine Wirkung ausgeübt, die Ablenkung erfolgt so, als ob die Entladung nur in dem Raume zwischen beiden Elektroden stattfände, wie es die Versuche von Hertz (1883) wirklich ergeben haben.

Mittelst empfindlicher Apparate führte Hertz (1883) auch den Nachweis, dass ein frei in ein Gefäß hineinstrahlendes Bündel von Kathodenstrahlen nicht etwa wie ein Bündel elektrischer Glasfäden oder dergl. elektrostatische Wirkung nach außen ausübt, es zeigte nicht die mindeste derartige Wirkung.

Auf alternirender Ladung und Entladung der Gefäßwände dürfte nach meiner Ansicht wohl auch das Auftreten des grünen Phosphorescenzlichtes der Glaswand, da wo sie von Kathodenstrahlen getroffen wird, beruhen*).

Wie bereits bemerkt, ist diese Mitwirkung der Gefäßwand in um so

*) Vielleicht lässt sich nach den Prinzipien der elektromagnetischen Lichttheorie allgemein Fluorescenz und Phosphorescenz auf molekulare Ladung und Entladung zurückführen.

höherem Maße zu erwarten, je höher die Verdünnung des Gases, zumal da auch durch die Erschwerung der Entladung ähnlich wie durch Einschaltung einer Funkenstrecke die Entladungsintensität erhöht wird. In der That beobachtet man das Phosphorescenzlicht gerade besonders gut bei den höchsten Verdünnungsgraden, wie bereits Hittorf gefunden hat.

Goldstein (1876 und 1879) bemerkt darüber:

»Das bisher als sekundäres Phänomen wenig beachtete grüne Licht, welches bei gewissen Dichten und Entladungsintensitäten, am auffallendsten um die negative Elektrode aus gewöhnlichem Glase geformter Röhren auftritt, habe ich in ausgedehnten Versuchsreihen, theils als direktes Objekt, theils als Hilfsmittel derselben untersucht.

»Hierbei hat sich gezeigt, dass das Leuchten der Glaswand nicht als ein Fluorescenzphänomen, sondern als eine Erscheinung der Phosphorescenz zu betrachten ist, da es die erzeugende Entladung beträchtlich überdauert.

»Während seiner Dauer kann die Farbe dieses Leuchtens sich sogar ändern, geht z. B. bei gewöhnlichem Glase mit Grün beginnend, in Gelbroth über. . . .

»Bei den Platindoppelcyanüren gelang es mir, erstens diejenigen Leuchtfarben zu gewinnen, welche Herr Hagenbach (Pogg. Ann. Jubelband) als die Fluorescenzfarben der betreffenden Salze beschreibt, außerdem aber eine Reihe von Leuchtfarben zu beobachten, die Herr Hagenbach noch unerwähnt lässt.

»So giebt Herr Hagenbach für Magnesiumplatincyanür die Leuchtfarben: Roth, Ziegelroth und Gelbgrün.

»Ich fand als Leuchtfarben des Salzes unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen bei starker Gasverdünnung: Ziegelroth, intensives Apfelgrün, weißliches Grün, weißliches Blau, starkes Dunkellasur-Blau, blendend helles Gelb.

»Für das Calciumsalz giebt Hagenbach: Gelbgrün, Gelb, Orange.

»Ich fand außerdem: Dunkelgrün, Violett, Blau und Grünblau.

»Nach Möglichkeit entwässerte Proben dieser Salze ändern ihre Leuchtfarbe noch bei variirender Temperatur.

»So z. B. leuchtet das durch andauerndes starkes Erhitzen im Vacuum entwässerte *Ca*-Salz kalt mit gelblichem Grün, mäßig erwärmt Grünblau, bei weiterer Erhitzung Blau, bei noch höherer Temperatur hört es auf zu leuchten. Beim entwässerten Magnesiumsalz folgen sich mit aufsteigender Erhitzung die Leuchtfarben: Gelb, Gelbgrün, Grün. Bei der Abkühlung des Salzes treten die Farben in der umgekehrten Reihenfolge auf, um bei neuer Erhitzung wieder in der erstgenannten Folge zu wechseln.

»Auch da, wo eine Differenz im Wassergehalte von vornherein nicht

als Erklärungsgrund herangezogen werden kann, und unter gleichen Temperaturverhältnissen, zeigen Modifikationen einer und derselben chemischen Substanz den erregenden Strahlen gegenüber oft ein sehr verschiedenes Verhalten. So leuchtet Kreide (kohlensaurer Kalk) mit prachtvoll hellem Orangeroth; die gleiche Farbe, aber minder lichtstark, zeigt Doppelspath; viel matter als dieser wieder leuchtet Marmor; Perlmutter konnte nicht mehr mit Sicherheit für leuchtend erklärt werden, und bestimmt lichtlos bleibt Aragonit.«

Ausgedehnte Versuche über die Phosphorenscenzerscheinungen haben ferner Crookes*) und E. Wiedemann (1880) gemacht.

Durch längere Einwirkung der Kathodenstrahlen verschwindet die Phosphorescenzfähigkeit, so dass, wenn man zunächst durch eine Kathode einen hellen phosphorescirenden Fleck erzeugt und kurz darauf durch eine andere Kathode die ganze Glaswand zum Leuchten bringt, der früher helle Fleck nun dunkel erscheint. Bei Kreide konnte indess Goldstein (1879) die Erscheinung nicht beobachten.

Geht ein durch Einschaltung eines Diaphragmas isolirtes Bündel von Kathodenstrahlen sehr nahe neben einer phosphorescenzfähigen Substanz vorbei, ohne dieselbe wirklich zu treffen, so wird diese nicht zum Leuchten gebracht.

Nach Goldstein (1880) genügt ferner schon ein nur hunderttausendstel Millimeter dicker Ueberzug von Collodium, um das Phosphoresciren der Glaswand zu verhindern.

Edm. Becquerel (1885) zeigt, dass die durch Kathodenstrahlen erzeugte Phosphorescenz länger andauert, als die durch direkte Beleuchtung hervorgebrachte. Durch Erwärmen verschwindet die Phosphorescenz.

Dass auch das positive Licht Phosphorescenz erzeugen kann, zeigt Goldstein (1880) mittelst der in den Figuren 448 und 449 dargestellten gebrochenen Entladungsröhren. Je nach der Art der Elektrisirung der Elektroden bleiben die Fortsätze lichtlos oder nicht, wie die Figuren andeuten. Die schwarzen Flecke stellen das Phosphorescenzlicht dar.

Geht bei höheren Gasdrucken die Entladung in Zickzackform durch eine Röhre, so zeigt sich überall da, wo sie auf die Röhrenwand auftrifft, Phosphorescenzlicht.

In Zusammenhang mit dem Phosphoresciren der Glaswand scheint auch die Erwärmung derselben zu stehen. E. Wiedemann (1883) bemerkt darüber:

»Die Wärmeproduktion in der elektrischen Entladung**) steigt erst ganz langsam von der positiven Elektrode aus, dann schnell, um inner-

*) Siehe Wiedemann, Elektricität **4**, 1, pag. 418 u. ff.

**) Gemessen durch die Temperaturerhöhung der Glaswand. (O. L.)

halb der Glimmlichtstrahlen ein Maximum zu erreichen, von dort nimmt sie weiter bis zu einem relativen Minimum innerhalb des direkten Raumes um die Kathode ab, dem aber weit höhere Erwärmungen entsprechen, als im positiven Lichte vorhanden sind. An der Kathode

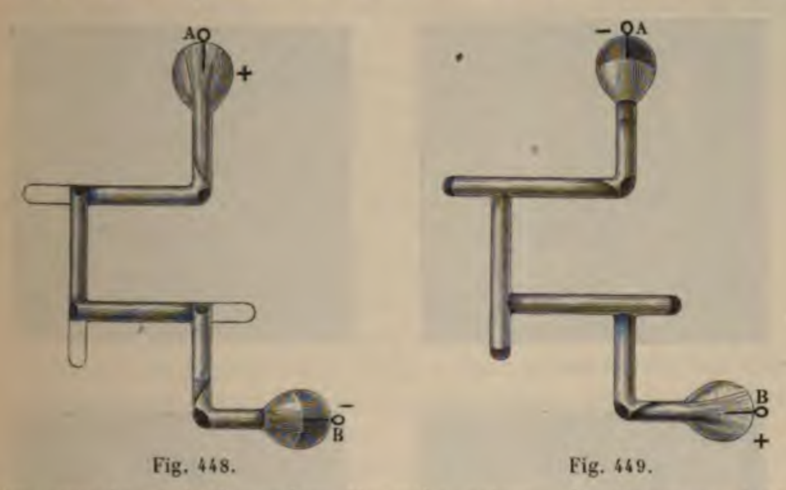


Fig. 448. Fig. 449.

selbst erreicht, wie besondere Versuche zeigen, die Wärmeproduktion sehr hohe Werthe.«

Trifft ein Bündel von Kathodenstrahlen auf eine ebene Wand, so wird es nach E. Wiedemann (1880) und Goldstein (1881), gleichgültig aus welchem Stoffe dieselbe besteht, sogar wenn sie zugleich Anode ist, diffus reflektirt, so dass die der getroffenen Stelle gegenüberliegende Wand am meisten phosphorescirt.

Es hält schwer, auf Grund der angenommenen Theorie sich eine Vorstellung von dem Wesen dieser Reflexion zu machen; vielleicht beruht dieselbe darauf, dass, wie schon auf Seite 235 bemerkt, die Entladung im Gase so sehr viel schneller als die Leitung im Metall stattfindet, dass ein Leiter sich hinsichtlich der alternirenden Ladungen und Entladungen fast ebenso wie ein Isolator verhält.

VII. Einfluss der Form der Elektroden.

Inwieweit Abrundung oder Zuschärfung der Elektroden von Einfluss sein können, ist zu ersehen aus der Fig. 450, S. 278 (Büschelentladung) und Fig. 451, S. 278 (Streifenentladung), einem Druck von 20 mm entsprechend, und den Figuren 452 (Büschelentladung) und 453 S. 278 (Streifenentladung), bei einem Druck von 4 mm aufgenommen. Bei genauer Betrachtung erkennt man daraus leicht den Satz:

»Streifenentladung wird begünstigt durch stumpfe Kathode«,

»Büschelentladung wird begünstigt durch stumpfe Anode«.

Da nun Streifenentladung große negative, Büschelentladung große positive Stromintensität erfordert, so lässt sich dies auch so aussprechen:

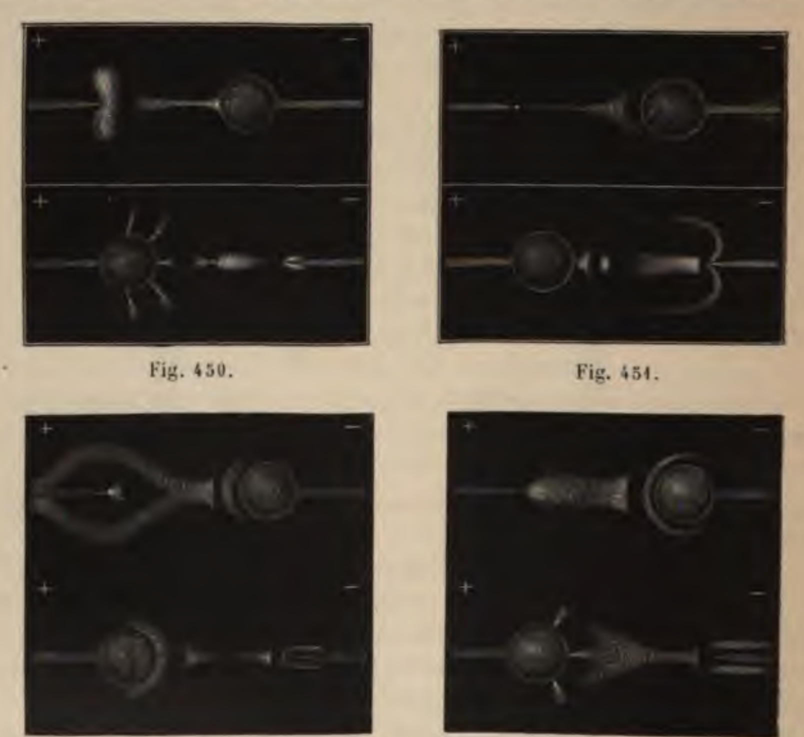


Fig. 450. Fig. 451.

Fig. 452. Fig. 453.

»Abstumpfung einer Elektrode wirkt wie Vergrößerung der Stromintensität an derselben.«

1. **Glimmentladung.** — Bei beträchtlicher Distanz der gewöhnlichen kugelförmigen Elektroden einer Influenzmaschine zeigt sich auf der positiven Kugel eine schwache, bläuliche, nebelartige Lichtmasse, welche die vordere Hälfte der Kugel bedeckt; auf der negativen erscheinen gleichzeitig entweder ein einzelner oder gewöhnlich neben einander mehrere kleine röthliche Lichtpinsel (Fig. 454).

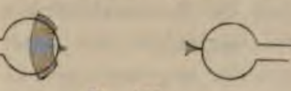


Fig. 454.

Man könnte denken, dass diese beiden Lichtphänomene von einander ganz unabhängige Entladungen der positiven und negativen Elektricität seien; dem ist indess nicht so, denn sie stehen in auffallen-

der Beziehung zu einander*). Ist nämlich der negative Pinsel etwas außerhalb der Axe beider Kugeln, so beobachtet man auch beim positiven Glimmen eine Abweichung nach derselben Richtung; dreht man dann die negative Elektrode um ihre Axe, so wandert das positive Glimmen mit, gleichsam als ob es durch unsichtbare Fäden damit verknüpft wäre**).

Bei großer Nähe der negativen Elektrode zeigt sich auch auf der positiven ein dem negativen entsprechender leuchtender Punkt oder Stiel oder mehrere, falls mehrere negative Lichtpinsel vorhanden sind (Fig. 455). In der Nähe eines solchen Punktes verschwindet das Glimmen fast ganz, gerade als ob es sich zu der punktförmigen Lichterscheinung verdichtet hätte.


Fig. 455.

Das positive Glimmen ist ganz ruhig, von keinem Geräusch begleitet***), dagegen stets von einem sehr fühlbaren Winde.

Auch an einer positiven Nadel kann das Glimmen erhalten werden, es erscheint dann als kleiner leuchtender Punkt an der Spitze (Fig. 456). Hält man vor diese eine Glasplatte, so überzieht sich die ganze Oberfläche der Nadel mit Glimmen.

Fig. 456.

Sehr gut wurde ferner die Glimmentladungserscheinung erhalten, als einer kleinen positiven Kugel eine feine negative Spitze gegenübergestellt wurde.

An der negativen Elektrode beobachtete ich nur einmal ein solches Glimmen ganz deutlich unter gewöhnlichen Umständen an den gewöhnlichen kugelförmigen Elektroden der Influenzmaschine, zum zweitenmal konnte ich dasselbe bis jetzt nicht wieder erhalten. Es hatte fast genau das Aussehen des positiven Glimmens (Taf. VI Fig. 9 rechts), unterschied sich aber von diesem (Taf. VI Fig. 9 links) durch seine geringere Helligkeit und namentlich seine weit größere Dicke. Ferner zeigte sich eine gewisse Neigung zur Zergliederung in zahlreiche Lichtpinsel.

Warren de la Rue und H. W. Müller (1877) beobachteten bei Anwendung einer Batterie von 8040 Chlorsilberelementen mit 8,64 mm Schlagweite, dass selbst bei 13—15 cm Abstand der Elektroden (positive Spitze, negative Platte) eine Entladung überging, welche in einem gleichzeitig eingeschalteten Geißler'schen Rohr Leuchten erzeugte. Die Stromintensität war indess weit geringer, als bei disruptiver Entladung.

v. Obermayer und v. Pichler (1886) fanden, dass bei Gegenüberstellung einer Spitze und Platte die Stromstärke innerhalb weiter

*) Vergl. Faraday, Sill. Journ. (2) **49,** 381—384, 1845; Varley, Proc. Roy. Soc. **19,** 236, 1871.

**) Feddersen, Pogg. Ann. Jubelbd. 1874.

***) Faraday, Experimentaluntersuchungen. 1535—1538.

Grenzen von deren Entfernung unabhängig ist. Ebenso ändert sie sich nicht erheblich, wenn die eine Spitze durch ein Bündel mehrerer Spitzen ersetzt wird. Anders verhielt es sich dagegen mit der Potentialdifferenz. Für die Entfernungen 2 cm und 20 cm waren z. B. bei einfacher Stromstärke die Potentialdifferenzen 18500 respektive 68200 Volt, bei dreifacher (hervorgebracht durch Nebeneinanderschaltung von drei Influenzmaschinen) beziehungsweise 27300 und 83400 Volt.

Wurde die eine Spitze durch ein Bündel ersetzt, so verkleinerte sich die Potentialdifferenz z. B. bei Anwendung von 8 Spitzen auf etwa 0,4 derjenigen bei einer Spitze. Dieses Verhältnis ändert sich indess mit der gegenseitigen Entfernung der Spitzen, merklich allerdings erst dann, wenn sie einander sehr nahe kommen. Dann steigt es rasch auf 1, welcher Werth erreicht wird, wenn die 8 Spitzen zusammenfallen, d. h. nur eine einzige bilden.

2. **Büschelentladung.** — Bei den gewöhnlichen kugelförmigen Elektroden der Influenzmaschine beobachtet man hierbei an der negativen Elektrode wieder den (oder die) gleichen Lichtpinsel, wie bei der Glimmentladung. Von der Oberfläche der positiven Elektrode aber schießt ein kurzer kegelförmiger, heller Stiel aus und breitet sich in einem kleinen Abstand von der Kugel plötzlich in einen breiten Büschel von blassen Zweigen aus (Fig. 457), die in zitternder Bewegung zu sein scheinen und von einem knisternden Geräusche begleitet sind, wie es schon Faraday beschrieben hat. Bei stärkerer Wirksamkeit der Maschine werden die Aeste länger, und der Ton erhöht sich.

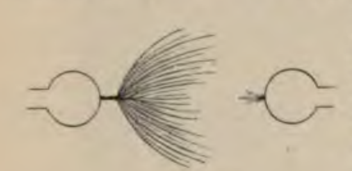


Fig. 457.

Zwischen dem etwas mehr röthlich leuchtenden Stiel und dem eigentlichen Büschel zeigt sich immer eine, wenn auch nicht scharf begrenzte dunklere Stelle.

Wenn man die Entladung im elektrischen Ei hervorruft und allmählich die Luft verdünnt, so wachsen Glimmlicht und Lichtpinsel in ihren Dimensionen, und die fragliche dunkle Stelle wird ohne Vergrößerungsglas deutlich sichtbar.

Schließlich verschwinden die Verzweigungen zum größten Theile, und von den zahlreichen negativen Streifen bleibt nur ein einziger übrig, in welchen sämmtliche positive Zweige einmünden. Diese Vereinigungsstelle erscheint etwas eingebogen und die Aeste selbst durch einen etwas dunklern Raum von dem Stiel getrennt.

Spitzt man die Elektroden mehr und mehr zu, so werden die Büschel bei immer geringeren Distanzen erhalten, die Zahl ihrer Aeste vermehrt, ihre Länge vermindert sich, und die Form des Ganzen nähert

sich bei großen Distanzen immer mehr der halbkugelförmigen (Fig. 458), bei geringen der pinselartigen (Fig. 459). Eine wichtige Veränderung zeigt sich beim Stiel, welcher allmählich immer kleiner wird und bei Anwendung feiner Nadeln auf einen Punkt zusammenschrumpft, welcher so wenig zu unterscheiden ist von dem der Glimmentladung, dass sich beim Uebergehen der letzteren in Büschelentladung einfach ein kleiner Lichtbüschel daran anzusetzen scheint.

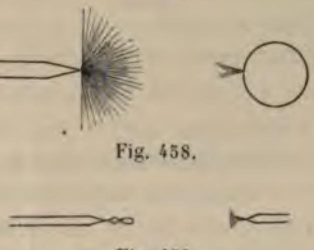


Fig. 458.

Fig. 459.

Der Ton des Büschels wird bei größerer Zuspitzung der Elektroden, wie schon Beccaria (Elettricismo artificiale p. 339) beobachtete, immer höher, wie sich auch erwarten lässt, da das Entladungspotentialgefälle bei immer geringeren Potentialdifferenzen der beiden Elektroden erreicht wird.

Belli (1838) zeigte mit Hülfe des Quadrantenelektrometers, dass auf dem positiven Conduktor zur Bildung des Büschels eine höhere Spannung erforderlich ist, als auf dem negativen.

Auch Faraday bemerkt: »Dieser letztere Schluss wird durch die optische Analyse der positiven und negativen Büschel zum Ueberfluss bewiesen, da die letztere Reihe von Entladungen sich fünf- bis sechsmal schneller als die erstere erweist.«

Nach den Beobachtungen von W. Holtz (1881) bildet sich der positive Büschel sehr schön, d. h. mit langem Stiel und zahlreichen Aesten, aus, wenn eine positive Spitze einer negativen Platte gegenübersteht. Wird die Spitze abgestumpft oder durch Kugeln ersetzt, so entstehen Uebergangsformen zur Streifenentladung, welche sich dadurch, dass man schließlich die Anode plattenförmig gestaltet und die Kathode kugelförmig oder spitz, continuirlich in die negative Büschelentladung überführen lassen.

3. **Streifenentladung.** — Nähert man die büschelausstrahlenden Elektroden einer Influenzmaschine einander immer mehr, so treten plötzlich an der negativen Elektrode an Stelle des Lichtpinsels blassere, längere, häufig auch verzweigte Lichtstreifen, welche sich mit den positiven zu vereinigen suchen und gewöhnlich auch nur durch einen etwas lichtschwächern Raum von jenen getrennt sind (Fig. 460).

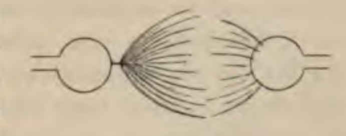


Fig. 460.

Bei Annäherung oder Anwendung spitzer Elektroden schrumpft die ganze Erscheinung auf einen einzigen Lichtstreifen zusammen, welcher die lichtschwächere Stelle noch deutlich erkennen lässt (Fig. 461 und

Fig. 462). Der positive Theil ist mehr röthlich, der andere mehr bläulich. Auch der positive ist wieder aus zwei Theilen zusammengesetzt, welche den Theilen des Büschels entsprechen, nämlich die Strecke bis *b* dem Stiel und das Uebrige der Verzweigung.

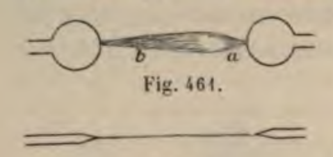


Fig. 461.

Fig. 462.

Ueber die Erscheinungen im elektrischen Ei bei Anwendung einer Metallscheibe und einer Kugel haben G. Wiedemann und Rühlmann (1872) und Reitlinger und Wächter (1880 und 1881) verschiedene Beobachtungen gemacht.

Gaugain (1855) stellte dadurch, dass er die eine Elektrode bis auf eine kleine Stelle mit Wachs umgab, während die andere kugelförmige Elektrode unbedeckt blieb, ein »Ventilei« her. Die Induktionsströme gehen vorzugsweise in der Richtung von der bedeckten zu der unbedeckten Kugel durch. Einen ähnlichen Apparat construirten auch Rieß (1855) und Poggendorff (1867).

Ist die kleine Elektrode positiv, so bildet die Entladung einen schmalen Lichtstreifen ohne dunkeln Raum, im umgekehrten Falle entsteht ein großer dunkler Raum und eine breite Lichtmasse. Bei Verzweigung des Stromes durch zwei entgegengesetzt liegende Ventilröhren geht er nur durch die, welche die Scheibe als Anode enthält.

Hittorf (1869) schreibt:

»Bei derselben Dichte des Mediums erstreckt sich das Glimmlicht um so weiter von der Kathode, je kleiner die Oberfläche derselben ist. Gleichzeitig wachsen die Spannungen, welche auf den Elektroden die nämliche Entladung erzeugen und die Fluorescenz des Glases stellt sich lebhafter ein. Um dieses Verhalten zu übersehen, befestigt man zwei gleiche cylindrische Röhren, welche verschieden lange drahtförmige Kathoden in ihrer Axe enthalten, an der Pumpe und schaltet sie hinter einander in denselben Induktionsstrom bei solchen Verdünnungen, dass beide Kathoden ganz vom Glimmlicht bedeckt sind. Besonders lehrreich wird dieser Versuch, wenn man die freie Oberfläche des einen Drahtes durch Einsenken in sein Haarröhrchen auf den letzten Querschnitt reducirt und so annähernd eine punktförmige Kathode herstellt. Es entsteht um dieselbe eine schöne blaue Halbkugel von Glimmlicht, deren Radius bei einer Spannkraft der Luft, bei welcher die Hülle einer ausgedehnten Kathode noch eine kaum messbare Dicke besitzt, bereits über 1 cm beträgt und sehr rasch mit der Abnahme der Dichte wächst. So lange er noch klein ist, bleibt das negative Licht vom positiven durch einen dunkeln Raum getrennt. Dieser verschwindet jedoch und eine Berührung der beiden Lichter tritt ein, wenn ersteres sich sehr ausgebreitet hat.«

Bei Ableitung des einen von ziemlich nahe stehenden Conduktoren im elektrischen Ei erscheint die Lichterscheinung nur am isolirten, und zwar am negativen als negatives Glimm- und Büschellicht (Neg. Büschel., Neg. Glimmen), am positiven als positives Glimm- und Büschellicht (Pos. Büschel.) oder positives Glimmlicht (Pos. Glimmen).

Bückmann (1881) untersuchte die Entladung in verdünnten Gasen bei Anwendung einer zwei- oder dreizinkigen Gabel als Anode. Die Form der Schichten des positiven Büschellichts entsprach fast genau den entsprechenden Niveauflächen des Potentials.

Bei sehr großen Verdünnungen werden durch regelmäßig geformte Kathoden, wie Goldstein entdeckt hat, mit dem Gasdruck wechselnde helle regelmäßige Phosphorescenzfiguren erhalten. Die Figuren 463—468 stellen beispielsweise die durch einen quadratischen Hohlspiegel bei immer wachsender Verdünnung erzeugten Figuren, die



Fig. 463—465.

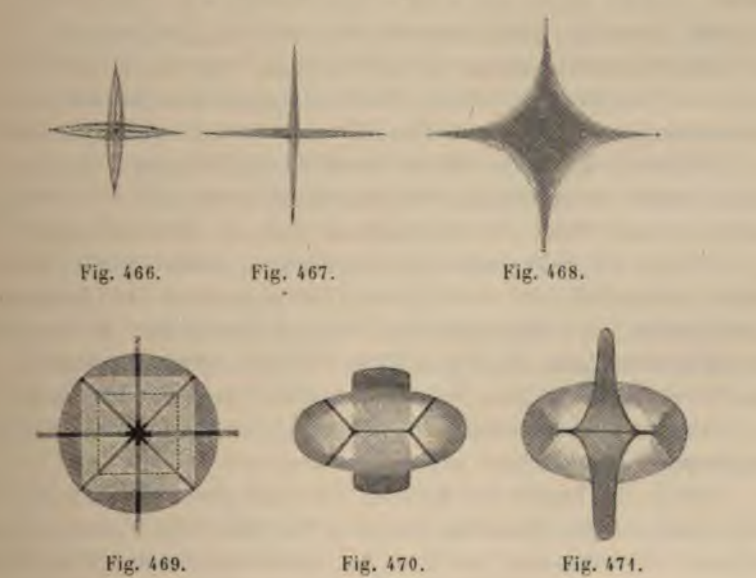


Fig. 466. Fig. 467. Fig. 468.

Fig. 469. Fig. 470. Fig. 471.

Figuren 469, 470 und 471 die von einer ebenen quadratischen, beziehungsweise rechteckigen und elliptischen Kathode hervorgebrachten dar, die Figur 473 giebt die Abbildung des in Fig. 472 dargestellten Fünfecks aus Draht wieder.

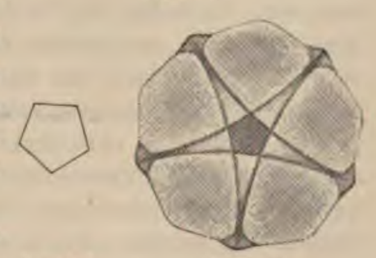


Fig. 472. Fig. 473.

Besteht die Kathode aus einem siebartig durchlöcherten Blech, welches das

Gefäß in zwei Theile scheidet, von welchen der eine die Anode enthält, so zeigt sich nach Goldstein (1886) auf der Vorderfläche, d. h. der der Anode zugewandten Seite der Kathode, das gewöhnliche blaue Glimmlicht mit schmaler gelber erster Schicht. »An der Rückseite dagegen entwickelt sich das gelbe Licht in hohen Feuersäulen. Blaues Licht zeigt sich bei hinreichender Gasverdünnung an dieser Seite der Kathode gar nicht, der Zuleitungsdraht ist völlig lichtlos, so dass also in dem an der Rückseite der Kathode gelegenen Röhrentheil das von der Kathodenplatte ausgesandte gelbe Licht die einzige Lichterscheinung bildet. . . .

»Das gelbe Licht besteht aus regelmäßigen Strahlen, welche geradlinige Ausbreitung haben. Vor einer jeden Oeffnung der Kathode steigt ein gerades, helles, schwach divergentes gelbes Strahlenbündel auf. Die einzelnen hellen Bündel sind umhüllt von einem weit ausgebreiteten, sehr lichtschwachen, im Allgemeinen mit den Bündeln gleich gefärbten Nebel. . . . .

»Die Axen der gelben Bündel sind stets so gerichtet, als wenn jede die nach rückwärts gezogene Verlängerung desjenigen blauen Strahles wäre, der an der Vorderseite der undurchbrochen gedachten Kathode da entspringen würde, wo sich der Mittelpunkt der Oeffnung befindet. . . . .

»Während die dritte Schicht des Kathodenlichts, also an der Vorderfläche dessen Hauptmasse, das Bandenspektrum darbietet, zeigen die Strahlen an der Rückseite der Kathode das reine Vierlinienspektrum. . . .

»Die bisher bekannten Kathodenstrahlen erregen bei geringer Gasdichte bekanntlich sehr helle (grüne) Phosphoreszenz der Glaswand. Den Kanalstrahlen geht diese Fähigkeit fast vollständig ab. Es bedarf schon der Aufmerksamkeit, um das äußerst schwache grüne Leuchten der Glaswand, welches die hellsten Kanalstrahlen hervorrufen, wahrzunehmen. . . .

»An der Rückseite der Kathode erfolgt, wenn nur Kanalstrahlen von ihr ausgehen, keine Spur von Zerstiebung.

»Haben die Kanäle der Kathode (die aus einer circa $^1/_2$ mm dicken Platte gebildet ist) einen Durchmesser von mehr als $^2/_3$ mm, so tritt bei mäßiger Gasverdünnung auch an der Rückseite gewöhnliches Kathodenlicht auf. Je weiter die Verdünnung fortschreitet, desto lichtschwächer wird es indess, um zuletzt nur die Kanalstrahlen übrig zu lassen. Je enger die Kanäle sind, bei desto höherer Dichte treten die Kanalstrahlen bereits rein auf. Ueberschreitet der Durchmesser der Kanäle aber eine gewisse Größe, so entwickeln sich auf der Rückseite der Kathode an den Oeffnungen ellipsoidische grell leuchtende Lichtbüschel, bei deren Auftreten die Kanalstrahlen theils objektiv in ihrer Entwicklung beeinträchtigt zu werden scheinen, theils für die Beobachtung überglänzt werden. . . . .

»Es zeigte sich, dass die Kanäle desto größere Durchmesser erhalten konnten, ohne die störenden Ellipsoidbüschel zu zeigen, je dicker die Kathodenplatte gewählt wurde. Anstatt dicke Platten zu nehmen, kann man auch auf die Oeffnungen dünner Platten an der Rückseite cylindrische Röhrchen aufsetzen. . . .

»Eine Kathode wie Fig. 474, bestehend aus einer dünnen Platte mit $3\frac{1}{2}$ mm weiter Durchbohrung, auf welche ein ebenso weites, 2 cm langes Metallröhrchen aufgelöthet ist, liefert ein Bündel Kanalstrahlen, das schon beim Austritt $3\frac{1}{2}$ mm Dicke hat. . . .«

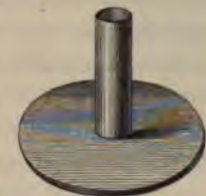


Fig. 474.

Lässt man die Kathodenstrahlen durch Anwendung einer hohlspiegelförmigen Kathode gegen einen Punkt der Gefäßwand oder eines beliebigen andern Körpers convergiren, so entsteht dort nach den Beobachtungen von Crookes (1879) und Cunnington eine so große Hitze, dass Platiniridiumdraht lebhaft weißglühend und Glas geschmolzen wird.

Durch Anwendung nach Art des Windrädchens in der Lichtmühle eingerichteter Kathoden suchte Crookes nachzuweisen, dass die Kathodenstrahlen im Stande seien, eine Art Reaktionskraft auszuüben.

Hittorf (1874) zeigte indess, dass die Bewegung des Crookes'schen elektrischen Radiometers nicht durch die strahlende Materie, sondern einfach durch die Erhitzung der Glaswand bedingt ist, die Rotation tritt nämlich erst ein, wenn die heißen Glimmstrahlen die Wand erreichen. Wenn man das Rädchen während der Entladung festhält und erst bei Unterbrechung des Stromes loslässt, nachdem die Gefäßwände erhitzt sind, so rotirt dasselbe ebenso schnell wie während der Entladung.

4. **Funkenentladung.** — Zuschärfung der negativen Elektrode erschwert die Funkenentladung mehr als Zuschärfung der positiven, denn die negative Elektricität strömt leichter aus, sodass die Potentialdifferenz nicht so leicht zu dem für Funkenbildung nöthigen Werthe ansteigen kann.

Zuschärfung beider Elektroden erschwert aus gleichem Grunde die Funkenentladung in hohem Grade.

Bereits Faraday (1838) fand, dass der Funke größer ist, wenn die Entladung zwischen einer kleinen positiven und großen negativen Kugel stattfindet, als im umgekehrten Falle.

Aehnliches beobachteten auch Gaugain (1866), Macfarlane (1879 und 1880) und Belli (1838).

Nach Warren de la Rue und H. Müller (1877) ist die Schlagweite einer großen Batterie (5000—8000 Chlorsilberelemente) größer, wenn die Spitze positiv, die Platte negativ ist. Gerade umgekehrt verhält es sich bei schwächeren Batterien (1000—3000 Elemente).

G. Wiedemann und Rühlmann ließen die Entladung bei 200 mm Druck zwischen zwei Platinkugeln von 3,4 mm Durchmesser in 17 mm Abstand überschlagen. Wurde die positive Elektrode abgeleitet, also ihre elektrische Dichtigkeit vermindert, so verschwanden an ihr die Metallentladungen; an der negativen waren solche nicht vorhanden und entstanden auch nicht trotz des nunmehr erforderlichen größeren Entladungspotentials, wurde dagegen die Kathode abgeleitet, so wurden die Metallbüschel an der Anode noch verstärkt, es entstand ein hellleuchtender Funkenstrom zwischen den Elektroden.

Masson*) fand:

»Wird der negative Pol einer funkenerzeugenden Maschine mit dem Erdboden verbunden, während der positive isolirt ist, so ist die Lichtintensität doppelt so groß wie im umgekehrten Falle. Die Electricitätsmengen, welche in beiden Fällen zur Entladung kommen, verhalten sich wie $\sqrt{2}:1$.«

Werden die Elektroden einer Influenzmaschine ohne Leydener Flaschen auf solchen Abstand genähert, dass die Streifenentladung keine ausfahrenden Aeste mehr zeigt, so geht bei Berührung der einen oder andern Elektrode oder bei einseitiger Einschaltung einer Leydener Flasche die Entladung in Funkenform über, wenn auch nicht in der gewöhnlichen sehr glänzenden Form, sondern in der mehr der Streifenentladung gleichenden, größtentheils nur schwach röthlich leuchtenden. Um den Unterschied dieser beiden Entladungsarten klar zu sehen, schiebt man am besten schief zwischen die Elektroden eine Glasplatte. Beim Nähern der Elektroden treten plötzlich alternirend mit der Streifenentladung einzelne Funken auf, die am positiven Ende von der Streifenentladung kaum zu unterscheiden sind, genau dieselben Krümmungen und Knickungen machen und sich höchstens durch etwas größere Helligkeit auszeichnen. Am negativen Ende dagegen sehen wir nicht wie bei der Streifenentladung (Fig. 475 *b*, *b*, *b*) viele von verschiedenen Stellen ausgehende blasse Lichtfäden, sondern nur einen einzigen sehr hellen Streifen *a* (Fig. 475).

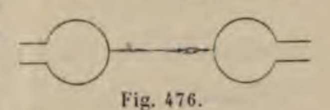


Fig. 475.

Ist bei der gewöhnlichen Entladung der Influenzmaschine die posi-

*) Wesendonck (Extrabeilage zur Naturwissenschaftl. Rundschau (1887) Nr. 37) ist der Ansicht, dass die Versuche von Masson (Compt. rend. **30**, 627, 1850, ausführlich Ann. de chim. et de phys. **30**, 1850) nicht durch leichtere Entladung an der Kathode erklärbar seien, denn seine eigenen Versuche ergaben, dass die zur Einleitung eines Funkens erforderliche Potentialdifferenz unabhängig davon ist, welche Elektrode abgeleitet wird, vorausgesetzt, dass Büschel- und Glimmentladungen ausgeschlossen sind.

tive Elektrode abgeleitet, so geht von derselben ein kurzer, heller Stiel aus, entsprechend dem Stiel des Büschels; auf diesen folgt, wie bei jenem, ein schwach leuchtender Raum, dann wieder ein heller Lichtfaden, der sich in der Nähe der negativen Elektrode, und zwar dort, wo der positive Büschel aufhören würde, keulenartig verdickt und abbricht (Fig. 476). Der keulenartigen Verdickung steht eine andere gegenüber, welche das Ende des von der negativen Elektrode ausgehenden Stiels bildet. Zwischen beiden befindet sich die bekannte auch bei helleren Funken auftretende lichtschwache Stelle. Bei sehr starken zeichnet sich diese zuweilen durch eine Knickung aus*). Bei der Ableitung der negativen Elektrode ist der von der positiven ausgehende Lichtfaden gleichförmiger, und da, wo derselbe früher unterbrochen war, zeigte sich nur eine etwas schwächer, röthlich leuchtende Stelle, im übrigen ist die Erscheinung die gleiche wie bei Ableitung der positiven Elektrode.


Fig. 476.

Töpler (1868) beobachtete die durch die Funken hervorgebrachten Störungen in der Gasmasse mit Hülfe seines bekannten Schlierenapparates**). Im ersten Momente erschien der Funkenkanal eng von einem Mantel sehr verdichteter Luft umschlossen. Dieser breitete sich dann sehr rasch, eine Schallwelle bildend, im umgebenden Raum aus. Während dessen blieb das Bild des Funkenkanals, offenbar in Folge der starken Erhitzung der dort befindlichen Luft, noch bestehen, erlitt aber nach und nach Veränderungen, wie sie in Fig. 477 *a*, *b*, *c*, *d* dargestellt sind. Es zeigen sich eigenthümliche Protuberanzen, welche sich nur auf Intermittenzen im Funken zurückführen lassen. Besonders auffallend ist die relativ stark hervorragende Luftwolke in der Nähe der negativen Elektrode, welche der dort befindlichen dunklen Stelle im Funken entspricht.

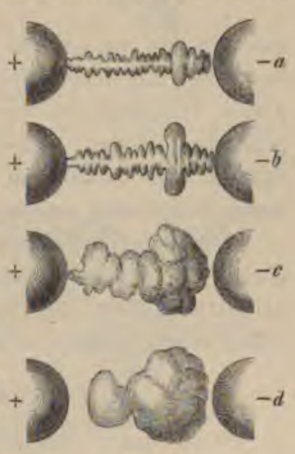


Fig. 477.

Steht einer negativen Kugel eine große abgeleitete positive Platte gegenüber, so sind umgekehrt die Funken an dem negativen Ende continuirlich und zeigen in der Nähe der Platte eine größere Intermittenz (Fig. 478, S. 288). Hält man bei diesem Ver-

*) Antolik, Pogg. Ann. **154**, 14, 1875.

**) E. Mach und J. v. Weltrubsky (1878) untersuchten die Funkenwellen statt mittelst des Schlierenapparates mit dem Jamin'schen Interferentialrefraktor. Mach (1878) hat dann auch noch die weitere Ausbreitung der Wellen im Raume studirt.

such die Platte schief, sodass ihr Rand der kugelförmigen Elektrode nahe ist, so steht der von dieser ausgehende Stiel immer noch senkrecht auf derselben, geht aber nicht direkt nach dem Rande der Scheibe, sondern knickt da, wo der dunkle Raum entstehen sollte, plötzlich in scharfem Winkel um und verfolgt jetzt erst die Richtung gegen die Scheibe zu (Fig. 479).

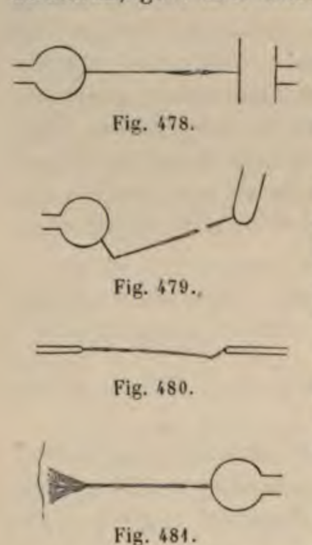


Fig. 478.

Fig. 479.

Fig. 480.

Fig. 481.

Eine ähnliche Knickung beobachtete ich zwischen spitzen Elektroden. Es trat zunächst Streifenentladung auf, welche bereits diese Knickung zeigte, sei es wegen des von der Spitze ausgehenden Windes, oder weil die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode zufällig an einem seitlichen Punkte die Entladung am leichtesten gestattete. Beim Ableiten der negativen Elektrode trat Funkenentladung ein, welche genau dieselbe Knickung zeigte (Fig. 480).

Von Riess (1869) wurden zuerst »schwache Funken« beschrieben, welche eine Uebergangsform von Funken und Büschel darstellen, insofern sie aus einem funkenartigen positiven und negativen Lichtstiel bestehen, die durch einen ganz dunkeln Raum getrennt bleiben. Der negative Lichtstiel ist wesentlich kürzer als der positive, ebenso wie der negative Büschel. Dabei läuft der positive Lichtstiel häufig in mehrere Spitzen aus. Bedingung ihrer Entstehung ist, dass der negativen Elektrode mehr Elektricität zugeführt wird als der positiven.

Eine sehr eigenthümliche Funkenform, einfach durch Nähern der Hand gegen die negative Elektrode der Influenzmaschine erhalten, ist in Fig. 481 dargestellt. Der negative Stiel ist hierbei sehr schwach, der positive durch einen röthlich leuchtenden Kegel ersetzt.

VIII. Einfluss des Abstandes der Elektroden.

Wird unter Anwendung kugelförmiger Elektroden von etwa 1 cm Durchmesser der Abstand auf weniger als die Hälfte des anfänglich benutzten (Seite 252) reducirt, so erkennt man im Falle der Glimmentladung, dass bei abnehmendem Druck auch an der Anode ein Hinderniss auftritt, welches das Glimmlicht nöthigt, wenigstens theilweise von der Rückseite der Elektrode auszugehen und sich um dieselbe herumzuwinden. Schließlich können beide Glimmlichter überhaupt nicht mehr von den Kugeln ihren Ausgang nehmen, sondern nur von Punkten in einiger Entfernung davon, während der ganze zwischenliegende Raum dunkel bleibt (Fig. 482).

Zur Beobachtung bei mikroskopisch kleinen Elektrodendistanzen bediente ich mich des in Fig. 483 dargestellten Objekttisches. Auf einer frei beweglichen Platte sind durch Glasröhren isolirt zwei federnde Platindrähte horizontal befestigt, deren abgewandte Enden in Quecksilbernäpfe eintauchen, welche mit der Stromquelle in Verbindung stehen, während die zugewandten auf kleine, durch frei bewegliche Ebonitklötzchen isolirte Platinbleche drücken, an welche die eigentlichen Elektroden angelöthet sind.

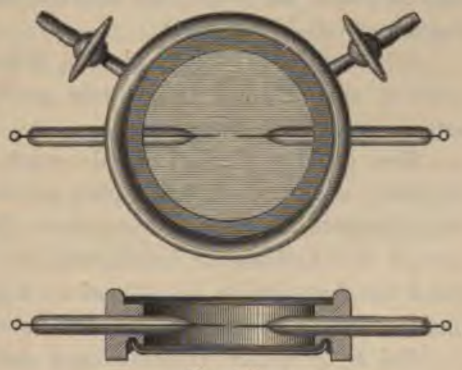


Fig. 482.

Zu Untersuchungen bei geringen Gasdrucken benutze ich eine Gaskammer, bestehend aus einem metallenen Ring (Fig. 484), welcher seitlich viermal durchbohrt ist. Zwei gegenüberstehende Bohrungen dienen zur Aufnahme der Elektroden, die an-


Fig. 483.

deren für zwei Geißler'sche Hähnchen zum Zu- und Fortleiten des Gases. Letztere haben einen mittleren Zapfendurchmesser von nur 2—3 mm, Zapfenlänge von 5 mm, Bohrung von $^1/_2$ mm und schließen dabei vortrefflich. Im Falle man eingehendere Untersuchungen beabsichtigt, empfiehlt es sich, die Kammer durch eine zickzackförmig gebogene, aus einem Capillarrohr gebildete Glasfeder mit der Luftpumpe dauernd, resp. unter Zwischenfügung von Schliffen zu verbinden.


Fig. 484.

Wenn dafür gesorgt wurde, dass die negative Elektricität vorherrschend war, konnte selbst noch bei sehr geringen Distanzen eine Art **Glimmentladung** erhalten werden, wenn auch allerdings sehr leicht Uebergang in Streifenentladung erfolgte. Es zeigte sich dabei an der positiven Elektrode das gewöhnliche diffuse Glimmlicht, der negative Lichtpinsel aber erwies sich nicht, wie er dem unbewaffneten Auge erschien, als homogen, sondern bestand aus einem kleinen Häufchen sehr hellen

bläulichen Glimmlichtes, welches durch einen scharfbegrenzten dunkeln Raum von dem etwas mehr röthlichen eigentlichen Lichtpinsel getrennt war (Taf. VI, Fig. $l\alpha$).

Die **Büschelentladung** konnte zwischen kugelförmigen Elektroden unter den gleichen Verhältnissen, wie oben die Glimmentladung, dadurch erhalten werden, dass man den Gasdruck zunehmen ließ. Es trat dann positives Büschellicht auf, welches zunächst eine sehr unsichere und wechselnde Stellung in der Mitte einnahm, dann sich als röthlicher Lichtpinsel vor dem negativen Glimmlicht festsetzte und damit zuletzt den sogenannten negativen Büschel bildete. Auf der Anode bildeten sich allmählich mehrere Fleckchen Glimmlicht, die endlich zu der bekannten »Glimmlichthaube« verschmolzen. Aehnlich häuften sich auch die negativen Büschel und konnten unter Umständen ebenfalls zu einem zusammenhängenden Lichtnebel zusammentreten, dem »negativen Glimmen«.

Bei mikroskopisch kleinen Distanzen*) nimmt die Büschentladung eine sehr eigenthümliche Form an, wie sie in Taf. VI, Fig. $l\beta$ dargestellt ist. Der positive Büschel hat die Form eines Bäumchens, ist jedoch nicht in Aeste zerspalten und sein Stiel, die Wurzel des Bäumchens, ist ein kurzer, hellleuchtender Kegel, der wieder durch eine etwas dunklere Stelle von dem eigentlichen Stamme getrennt ist. Der negative Lichtpinsel ist der gleiche wie der bei der Glimmentladung.

Der positive Büschel war meist scharf begrenzt, und vor dem Ende zeigten sich zuweilen hellere und dunklere Schichten.

Verdünnt man die Luft bei der Entladung in mikroskopischer Elektrodendistanz, so zeigt sich namentlich eine wesentliche Verbreiterung des negativen Lichtpinsels.

Hittorf (1874) bemerkte die Mikrobüschelentladung an den zugespitzten, einander auf 15—18 mm genäherten Enden seiner Chromsäurebatterie von 1600 Elementen.

Der positive Büschel wurde sogar bei weniger als 800 Elementen erhalten, wenn als Kathode eine mit wolframsaurem Kalium ausgefüllte Platindrahtöse in einer Bunsen'schen Flamme diente. Die gut leitenden Dämpfe des Kaliums in Verbindung mit der hohen Temperatur bewirken dabei ein Ausströmen der negativen Elektricität und die negativen Lufttheilchen veranlassen dann an der Anode die Büschelentladung.

Bei fortgesetzter Verminderung der Distanz verschwand allmählich der eigentliche negative Pinsel ganz, während sein Glimmlicht an Inten-

---

*) Vereinzelte Beobachtungen machten bereits Neef, Pogg. Ann. **66,** 414, 1845; Matteucci, Compt. rend. **29,** 263, 1849; Dufour, Arch. d. sc. phys. **28,** 147, 1867; du Moncel, Compt. rend. **49,** 40, 1859; Fabbri, Arch. de sc. phys. **2,** 58, 1858; Paalzow, Berl. Monatsber. p. 880, 1861; Warren de la Rue und H. W. Müller, Compt. rend. **85,** 792, 1877.

sität und Ausdehnung gewann. Der positive Büschel verkürzte sich ebenfalls, sodass stets zwischen ihm und dem negativen Glimmlicht ein dunkler Raum blieb. Bei äußerst geringen Distanzen endlich verschwand sein größerer Theil gänzlich, und es blieb nur die Basis, das positive Glimmlicht. Beide Glimmlichter, das positive und negative, kamen zuletzt zur Berührung (Fig. 485*a*), und näherte man nun die Elektroden noch mehr, so traten verschiedene Fälle ein, je nachdem die Elektroden gleichgestaltet (Fig. 485*b*) oder die positive (Taf. VI Fig. *g* links) oder die negative (Taf. VI Fig. *g* rechts) zugespitzt war. Man kann das Verhalten wohl am besten so charakterisiren, dass das negative Glimmlicht das positive zurückdrängt, und zwar um so weiter, je mehr die positive Elektrode zugespitzt ist.



Fig. 485.

Streifenentladung. — Die Veränderungen, welche diese Entladungsart in verdünnter Luft bei Aenderung des Abstandes der Elektroden erleidet, hat bereits Faraday (1838) richtig beschrieben. Die Stelle lautet:

»Ich will nun einen sehr merkwürdigen Umstand in der vom negativen Glimmen begleiteten leuchtenden Entladung kennen lernen, welcher späterhin vielleicht mit Recht bis in Entladungen von weit höherer Intensität verfolgt werden kann. Zwei Messingstäbe waren von den gegenüberliegenden Seiten her in eine Glaskugel eingelassen und mit ihren Enden in Berührung gebracht; auch war die Luft stark verdünnt. Nun wurde eine elektrische Entladung aus der Maschine durch sie hingeleitet, und während diese fortfuhr, wurden die Enden von einander getrennt. Im Momente der Trennung erschien auf dem Ende des negativen Stabes ein andauerndes Glimmen, während das positive Ende ganz dunkel blieb. Bei Vergrößerung der Entfernung erschien ein purpurfarbiger Streifen auf dem Ende des positiven Stabes und schritt auswärts direkt auf den negativen Stab los; er verlängerte sich bei Vergrößerung des Zwischenraumes, vereinigte sich aber niemals mit dem negativen Glimmen, indem immer ein kurzer dunkler Raum dazwischen blieb. Dieser Raum von etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Zoll war anscheinend unveränderlich in Ausdehnung und Lage in Bezug auf den negativen Stab; auch litt das negative Glimmen keine Veränderung. Seltsam war es zu sehen, wie der positive purpurfarbige Nebel sich beim Auseinanderrücken der Enden verkürzte oder verlängerte und demnach jener dunkle Raum und das negative Glimmen unverändert blieben.«

Hittorf, Goldstein, von Waha (1880) u. A. beobachteten ebenso, dass mit zunehmender Entfernung der Elektroden immer mehr Schichten aus der Anode herauskommen, während das Glimmlicht an der Kathode unverändert bleibt.

Nähert man umgekehrt die Elektroden, so ziehen sich die Schichten wieder in die Anode zurück, gerade als ob die Lichterscheinung an der Kathode befestigt wäre und in die Anode wie in eine Röhre hineingeschoben würde.

Bei sehr großer Annäherung leistet schließlich das positive Glimmlicht noch einigen Widerstand, muss aber zuletzt ebenfalls weichen, wie bereits Hittorf (1869) erkannt hat.

Zwei parallele Aluminiumdrähte (Fig. 486) waren in eine Kugel von 10 cm Durchmesser eingeschmolzen.

»Werden dieselben bei großer Dünnheit der Luft als Elektroden benutzt, so fluthet das Glimmlicht der Kathode durch den ganzen Kolben und versetzt die Wandungen in lebhafte grüngelbe Fluorescenz. Das weiße positive Licht verfolgt nicht den kürzesten Weg zur Kathode, sondern erscheint auf der Seite des positiven Drahtes, welche von dem negativen abgewendet ist, und fluthet, sich von letzterem entfernend, nach den Wandungen des Glases zu der äußeren Schicht des Glimmlichtes. Ja, als die Verdünnung soweit, wie die Pumpe sie gestattete, hergestellt war, blieb nicht nur der Zwischenraum der Elektroden, sondern auch die ganze Strecke der Anode, welche mit dem negativen Drahte parallel läuft, dunkel, und allein an der Einknickung, welche Stelle die größte Entfernung von der Kathode besitzt, trat eine weiße, nach den Wandungen fluthende Flamme auf.«



Fig. 486.

Aehnliches beobachtete E. Wiedemann (1883):

»Lässt man einer negativen Platte k eine positive Elektrode a entgegenschwimmen, die aus einem Drahte hergestellt ist, welcher bündig mit dem ihn umgebenden und in das Quecksilber tauchenden Glasrohr abgeschnitten ist, so treten folgende Erscheinungen auf:

»Befindet sich a in großer Entfernung von k, so ist auf a eine Kuppe positiven Lichtes vorhanden und Schichten lagern sich zwischen a und die Glimmlichtstrahlen, von denen schon die erste den Querschnitt der Röhre ganz erfüllt und stark gekrümmt ist. Schwimmt a in die Höhe, so ändern die Schichten nicht ihre Lage, verschwinden aber eine nach der andern, sobald sie von der positiven Elektrode durchbrochen werden; dies ist auch bei der letzten der Kathode zunächst liegenden Schicht der Fall. Sobald das Drahtende diese durchsetzt hat, ist auf dem Ende des Drahtes a nur noch ein kleines Büschel positiven Lichtes zu sehen. Auch dieses wird kleiner und kleiner, ohne indess je ganz zu verschwinden, das positive Licht strömt so lange nach oben, bis das

Ende der positiven Elektrode die Grenze des dunkeln Kathodenraumes um die negative Elektrode durchbrochen hat, dann fluthet es auf einmal nach unten, wie ein kleiner leuchtender Wasserfall. Steigt die Anode noch etwas höher und nähert sich der negativen Platte, so hört die Entladung auf von ihr auszugehen und findet in äußerst unsteter Weise zwischen dem oberen Ende der Quecksilbersäule im U-Rohr und k statt.«

Wird eine Platte als Anode gewählt, so sind die Erscheinungen bei größerer Distanz dieselben.

»Tritt aber die Platte in den dunkeln Raum, so beobachtet man stets eine Deformation der Kathodenschichten, das blaue Licht wird hinter die Kathode getrieben, während es sich sonst nur vor derselben befindet, und an der Wand bildet sich ein schmaler Streifen positiven Lichtes, wie ihn auch Hittorf*) bei großer Annäherung von Kathode und Anode beobachtet hat. Die Kathodenstrahlen selbst, die gewöhnlich von der Mitte der Kathode ihren Ursprung nehmen, werden ganz an den Rand derselben gedrängt, von dem sie wie ein Strahlenkranz ausgehen, während die Mitte der Kathode vollkommen dunkel erscheint. Kathode und Anode ziehen sich ferner mit großer Kraft an. Hat man sie einmal in Berührung gebracht und will man sie wieder trennen, so springen zwischen ihnen Funken über, während die Kathode dabei auf- und niederschwirrt.«

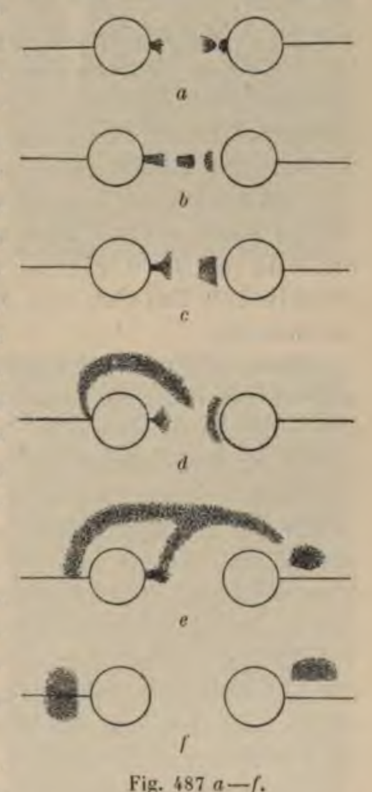


Fig. 487 a—f.

Unter den oben erwähnten Umständen bei kugelförmigen Elektroden konnte ich bei wachsender Verdünnung Uebergänge der Büschelentladung in die Streifenentladung erhalten, wie sie die Figg. 487 a—f zeigen.

Freilich sind diese Arten von Büschel- und Streifenentladung scheinbar wesentlich verschieden von der früher beschriebenen, dagegen sehr ähnlich den mittelst des mikroskopischen Entladungsapparates erhaltenen Formen. Ich nenne sie Mikrobüschel-, respektive Streifenentladung.

Man kann sich die Entstehung derselben vielleicht in folgender Weise erklären. Ist ein Ueberschuss von negativ elektrisirter Luft

*) Pogg. Ann. **136,** 1 u. 197, 1869.

vorhanden, welche die Kathode rings umschließt und somit die Ausgangsfläche der Entladung auf den vorderen Theil der Kathode einschränkt, so entsteht »(Mikro-)Büschelentladung«. Ist umgekehrt die positiv elektrische Luft vorherrschend, und lagert sich diese rings um die Kathode, so dehnt sich die Glimmhülle dem geänderten Verlauf des Potentialgefälles entsprechend über einen großen Theil der Kathodenoberfläche aus, während das positive Büschellicht, weil in gleichartiger elektrisirter Luft fortschreitend, zu einem Lichtstreifen zusammengedrückt wird und sich auf weit größere Entfernung erstreckt, es entsteht »(Mikro-)Streifenentladung«.

Wird (in beiden Fällen) die Wirkung der elektrisirten Luft noch unterstützt durch diejenige der gleichartig geladenen Gefäßwand, wie dies je nach den eingangs dargelegten Erfahrungen thatsächlich der Fall ist, so entsteht dadurch eine beträchtliche Abweichung der Richtung der Entladung von dem scheinbaren Verlauf der Kraftlinien, die Bildung von »(Makro-)Büschel-, respektive Streifenentladung« bedingend. So lässt sich demnach behaupten:

»In freier Luft oder bei verschwindendem Einfluss der Gefäßwand erscheint Mikro-Büschel-, respektive Streifenentladung; in kleinen, nicht leitenden Gefäßen und bei reichlicher Zufuhr von Elektricität entsprechende Makroentladung.«

Dass, wie z. B. bei Fig. 487 *f* trotz positiver Elektrisirung der Anode und negativer der sie umgebenden Luft keine Entladung an der Vorderfläche der Anode stattfindet, kann vielleicht durch das geringe Potentialgefälle in der elektrisirten Luftmasse erklärt werden. Je geringer die Dichte des Gases, je größer also die Weglänge der Moleküle, um so größer wird auch der Raum werden, welchen die elektrisirte Luft einnimmt, um so mehr wirkt diese als Hindernis gegen die Entladung und kann selbst auf die Elektroden rückwirkend die Ausgangsstelle der Entladung beträchtlich verschieben. Es ist sehr bemerkenswerth, dass, wie Taf. VI Fig. *o* zeigt, der rothe Saum die ganze Kugel umhüllen kann, die Glimmlichtstrahlen aber nur über einer relativ entfernten Stelle des Stieles schweben und häufig ihren Ort wechseln, als ob ein Windhauch sie verdrängte.

Die Figur 488 zeigt die Entladung bei sehr genäherten spitzen Elektroden bei einem Druck von $^1/_2$ mm. Man sieht daraus:

»Positives Büschellicht kann nicht in den Trennungsraum eintreten, positives Glimmlicht nicht in den dunkeln Kathodenraum. Letzteres verschmilzt bei großer
dem negativen zu einer einzigen Lichtm
das positive Büschellicht mit dem nega

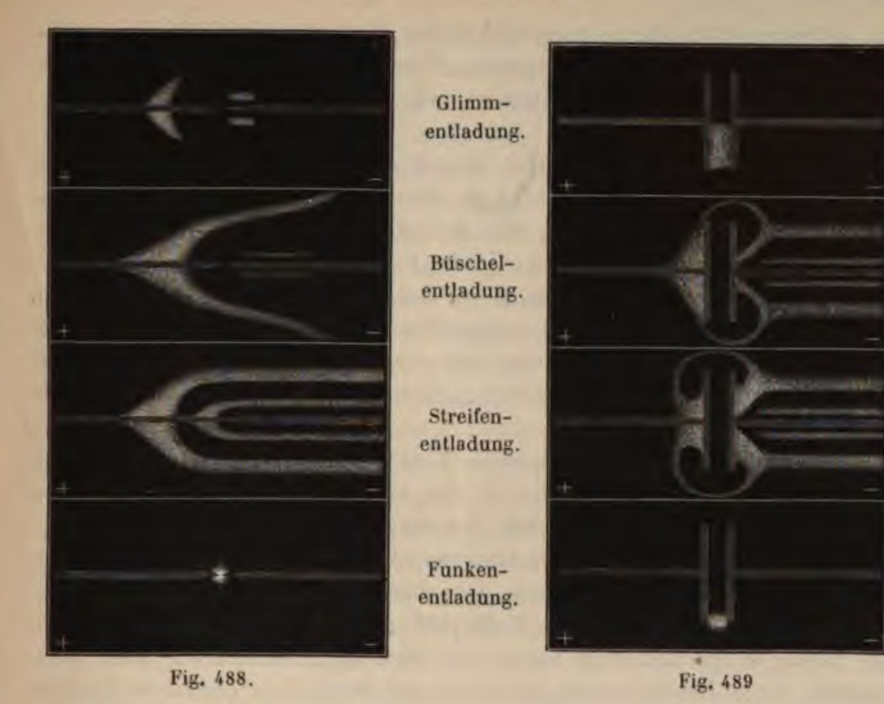


Fig. 488.

Fig. 489

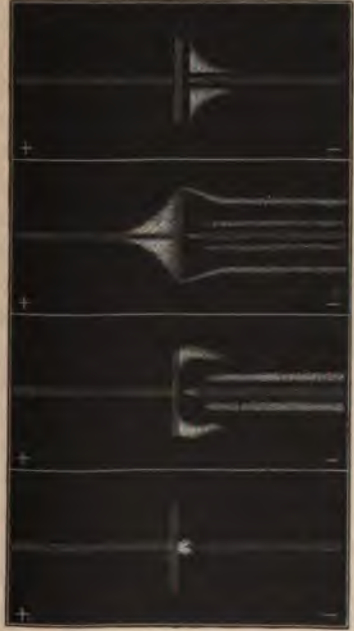


Fig. 490.

Glimm-
entladung.

Büschel-
entladung.

Streifen-
entladung.

Funken-
entladung.



Fig. 491.

Wurden statt der spitzen Elektroden Platten gewählt (Zehnpfennigstücke), so traten im Wesentlichen dieselben Erscheinungen ein, wie dies die Figur 489 zeigt. Ebenso auch bei einer Platte und einer Spitze (Figg. 490 und 491, S. 295).

»Ist die Platte positiv, die Spitze negativ, so vermag sich das positive Glimmlicht an derselben zu halten, ist dagegen die Platte negativ, die Spitze positiv, so werden positives Glimm- und Büschellicht zurückgedrängt.«

Die positive Spitze erscheint dunkel, soweit sie sich im dunkeln Kathodenraume befindet, sie ist mit positivem Glimmlicht bedeckt zwischen diesem und dem Trennungsraum, und mit positivem Büschellicht außerhalb des letzteren bis auf gewisse Entfernung.

Hittorf (1869) bemerkt:

»Die möglichst evacuirten engen Röhren zeigen, wenn die Elektroden den kleinen Abstand 1 bis 2 mm von einander haben und ein hinreichend starker Induktionsstrom den Durchgang erzwingt, außer dem oben beschriebenen negativen Fluorescenzlicht an dem äußersten Ende der Anode eine Lichthülle, aus der sich ein schöner Spiegel von fein zertheiltem, fest anliegendem Platin auf der Glaswand absetzt. Leitet die Röhre einige Zeit den Strom, so erscheint dieses Ende ganz zerfressen. Auch erwärmt sich dasselbe, und Drähte von der Dicke $^1/_2$ mm werden hier schwach glühend. Am leichtesten erhält man die Zerstiebung und das Glühen, wenn eine Kohlenspitze das Ende der Anode bildet.

»Eine vollständige Umkehr der Wärmeverhältnisse tritt daher, wie in den Versuchen von Gassiot (1863) ein. Die Kathode (welche, wenn mit Glimmlicht bedeckt, stark erhitzt und zerstiebt wird) bleibt hier kalt und vollständig unversehrt.

»Das verflüchtigte Platin der Anode geht nicht zur nahen Kathode, sondern zur gegenüberliegenden Wand, weil es, wie das positive Licht, die Verbindung mit den Glimmstrahlen sucht. . . .

»Bei größeren Entfernungen der Elektroden habe ich in diesen Röhrchen das Glühen und Zerstieben der Anode niemals erhalten.«

Puluj (1883) und Edison (1884) beobachteten am Kohlenfaden brennender Glühlampen eine Aureole. Heim (1886) schreibt darüber:

»Die Aureole hat mit dem in Geißler'schen Röhren an der negativen Elektrode auftretenden blauen Glimmlichte nichts zu thun, denn sie bildet sich stets an dem Ende des Kohlenfadens, an welchem der positive Strom eintritt. Sie umgiebt als schwach leuchtende blaue Hülle das positive Fadenende und einen Theil der metallischen Zuleitung, besitzt meist vollkommene Kugelgestalt und befindet sich zu ihrem größeren Theile gewöhnlich auf der vom negativen Fadenende abgewandten Seite

(Fig. 492). Durch Erhöhung der Spannung der Lampe wird die Aureole in allen Fällen intensiver und schärfer begrenzt, Verminderung der Spannung macht sie blässer und verschwommener. Sie reagirt kräftig auf einen genäherten Magnet, lässt sich auch, wenn nicht vorhanden, unter Umständen durch den Magnet hervorrufen. Je größer der Abstand der Enden des Kohlenbügels, desto schöner entwickelt sie sich und desto besser kann sie beobachtet werden. Sie zeigte sich am vollkommensten in den Bernstein-Lampen, bei denen jener Abstand 25—27 mm beträgt. Ich habe die Aureole bei keiner der von mir untersuchten Lampen beobachtet, wenn die gesammte, nach der Fabrikation darin gebliebene Gasmenge noch vorhanden war. Es musste erst eine gewisse, bald größere, bald kleinere Quantität Gas durch die Pumpe entfernt sein, bevor die Erscheinung eintrat. Bei gleichbleibender Gasmenge ist das Vorhandensein der Aureole an gewisse Druckgrenzen geknüpft. War die Lampe kalt evacuirt, soweit als es die Pumpe gestattete, so erschien bei Stromschluss die Aureole nicht sofort, sondern erst nach 5 bis 20 Sekunden. Der in diesem Augenblick erreichte Druck ergab sich zu 3 bis 5 Tausendstel Millimeter. Die Lichthülle leuchtet anfangs am intensivsten und wird nach und nach blasser. Ist der Druck bis zu einer gewissen Höhe gestiegen, so verschwindet sie. Diese obere Druckgrenze war bei verschiedenen Lampen etwas verschieden, ganz besonders aber von der Größe der noch vorhandenen Gasmenge abhängig. Je mehr Gas nach und nach entfernt wurde, bei desto höheren Drucken verschwand die Aureole. Ich habe ihr Erlöschen bei Drucken zwischen 10 und 75 Tausendstel Millimeter beobachtet, den letzteren Werth (bei Siemens-Lampe Nr. 3) allerdings erst, nachdem während 325 Brennstunden 2600 ccm Gas (von 760 mm Druck) aus der Lampe entfernt worden waren. . . .



Fig. 492.

»In dem Maße, wie Gas entfernt wird, erscheint die Aureole (bei gleichem Druck) intensiver gefärbt und schärfer begrenzt, und verschwindet nicht bei Erschütterungen der Lampe oder momentanem Unterbrechen und Wiederschließen des Stromes, was sie, wenn noch viel Gas vorhanden, leicht thut.« (Vergl. auch Stenger, Seite 263.)

Die Zerstäubung der Elektroden scheint mit der bei der Funkenentladung eintretenden Bildung von Metalldampfbüscheln nahe verwandt zu sein.

Riess (1856) vermuthet, dass die Entladung bereits unter der Oberfläche der Elektroden disruptiv wird. Man könnte dies vielleicht mit der Annahme in Zusammenhang bringen, dass die Entladung im Gase rascher stattfindet als im Metall und dass sie nicht an der ganzen Ober-

fläche der Elektroden stattfindet, sondern zunächst von einem Punkte ausgeht. Durch Zusammenfließen der Strömungslinien der Elektricität nach diesem Punkt würde, ähnlich wie wenn sich zwei Stromleiter nur an einem Punkte berühren, z. B. bei einer Contaktglühlichtlampe, eine lokale Erhöhung der Stromdichtigkeit bedingt, ein sehr beträchtliches Potentialgefälle und damit disruptive Entladung, wie beim Zerstäuben eines Blattgoldstreifchens durch die Entladung einer großen Leydener Batterie.



Fig. 493.

Die Metalldampfbüschel werden um so größer, je größer die Menge der zur Entladung kommenden Elektricität ist (Fig. 493 *a*). Der am positiven Pol ist mehr in die Länge, der am negativen mehr in die Breite ausgedehnt (Fig. 493 *b*). Nähert man deshalb die aus Kupfer bestehenden Elektroden eines Induktoriums, so halten sich nach Seguin (1863) die Luftlinien am längsten in der Nähe der negativen Elektrode.

Mit den durch Zerstäubung der Kathode entstehenden Metallniederschlägen hat sich besonders Wright (1877) befasst, welcher auch eine Methode angab, die Niederschläge auf ebenen Glasplatten herzustellen.

Sehr interessante Resultate hat ferner Kundt (1886) mit solchen Niederschlägen erzielt. Dieselben wurden dadurch erzeugt, dass ein dünner Draht als Kathode benutzt und demselben die betreffende Glasplatte in einiger Entfernung gegenübergestellt wurde. »Das Metall setzt sich bei dieser Anordnung direkt unter der Kathode in größter Dicke ab; von diesem Punkte nimmt die Dicke in allen Radien kontinuirlich ab. Man erhält, ähnlich wie bei der Herstellung der Nobili'schen Ringe, eine conische Metallschicht. Die Spitze des Conus liegt genau im Fußpunkt der Kathode. . . .

»Die auf die angegebene Weise niedergeschlagenen Metallspiegel erweisen sich unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht als völlig cohärent und homogen; sie zeigen meist, auch wenn sie anscheinend ganz oxydfrei sind, Newton'sche Ringe, die besonders deutlich und schön sichtbar sind, wenn die Platten bei ziemlich schiefer Incidenz des Lichtes mit einem Nicol'schen Prisma betrachtet werden. . . .«

»Betrachtet man nun einen solchen conischen Spiegel zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen bei Benutzung von parallelem Sonnenlicht entweder mit bloßem Auge oder besser mit einem schwach vergrößernden Fernrohr, so zeigt sich ein helles Feld, durchzogen von einem schwarzen Kreuz. Der Mittelpunkt des Kreuzes liegt an der Spitze der conischen Metallschicht, also in dem Punkt, über welchem sich die Kathode befand; die Arme des Kreuzes fallen zusammen mit den Schwingungsrichtungen im polarisirenden und im analysirenden Nicol.«

Durch ungleiches Erwärmen oder durch mechanischen Zug konnte in

diesen Metallschichten keine Doppelbrechung hervorgebracht werden, und da sie sich auch bei solchen Metallen zeigte, die nur regulär krystallisiren, so dass man*) nicht annehmen kann, dass sie etwa durch radiale Anordnung doppeltbrechender Kryställchen bedingt sei, so bleibt ihr Ursprung vorläufig völlig räthselhaft. Dieselbe muss sehr beträchtlich sein, denn den Messungen zufolge zeigte sich die Erscheinung noch bei Spiegeln, deren Dicke in der Mitte weniger als 0,00001 mm betrug, woraus, wenn man den Gangunterschied auch nur = $^1/_{100}$ Wellenlänge annimmt, eine Differenz der beiden Brechungsexponenten (für *Na*-Licht) = 0,5 folgt.

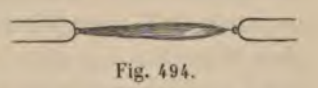
An elektrolytisch hergestellten conischen Schichten konnten ähnliche Erscheinungen nicht beobachtet werden. Kundt bemerkt noch weiter:

»Die durch Zerstäuben der Kathode hergestellten Silberschichten sind im durchfallenden Lichte entweder blau mit einem schwachen Stich ins Violette oder röthlich-violett, in dickeren Schichten bläulich-violett. . . . Die durchsichtigen Spiegel zeigten nun, als ich sie mit der dichroskopischen Lupe untersuchte, einen sehr starken Dichroismus. An den dünnen Rändern ist das Bild der Lupe, dessen Polarisationsebene mit dem Radius der conischen Metallschicht zusammenfällt, ganz hellblau, das andere roth mit schwachem Stich ins Violette. An den dickeren, dem Centrum näheren Stellen geht dies Roth allmählich in ein dunkles Blauviolett über; das andere Bild bleibt stets erheblich heller.«

Hittorf (1883) benutzte eine von kaltem Wasser durchströmte Kupfercapillare als Kathode, welche sich beim Durchgang des Stromes nicht merklich erhitzte. Nichtsdestoweniger entstand an den Glaswänden ein schöner Kupferbeschlag.

Interessant ist das Aussehen, welches die Streifenentladung bei sehr geringen Entfernungen unter dem Mikroskope zeigt. Von der positiven Elektrode bis nahe zur negativen geht ein röthlicher Lichtstreifen, dessen Basis eine geringe Menge positiven Glimmlichts bildet. Auf der negativen zeigt sich wie bei dem Lichtpinsel eine kleine Anhäufung von blauem Glimmlicht, welches gleichfalls durch einen scharf begrenzten dunkeln Raum von dem positiven Streifen gesondert ist (Taf. VI Fig. *h a*).

Bei beträchtlicher Vergrößerung des Widerstandes, namentlich des an der negativen Elektrode, nehmen die beiden Enden der positiven Entladung die Form zweier einander zugekehrter Büschel an, während der mittlere Theil unsichtbar wird, so dass das Aussehen der Entladung in diesem Falle dem der Büschelentladung täuschend ähnlich wird (Fig. 494). Das plötzliche Umspringen in letztere bei Verminderung des Widerstandes an der negativen


Fig. 494.

*) Falls nicht etwa eine doppeltbrechende Modifikation existirt.

Elektrode liefert indess stets leicht den Beweis, dass man es noch mit wirklicher Streifenentladung zu thun hat, auch können die beiden Theile durch Verdünnen der Luft wieder vereinigt werden.

Um den Unterschied möglichst zu veranschaulichen, ist in den Figuren *m* und *n* Taf. VI Streifen- resp. Büschelentladung dargestellt, wie sie sich unter gleichen Umständen in verdünnter Luft zeigten.

Wurden die Elektroden einander außerordentlich nahe gebracht, so dass positives und negatives Glimmlicht sich berührten, so wurde nicht, wie bei der Büschelentladung, das positive durch das negative, sondern umgekehrt das negative durch das positive Glimmlicht zurückgetrieben, und zwar so stark, dass zuweilen dies Ende der Kathode noch deutlich in den dunkeln Raum hereinragte. Letzterer nahm, wie bei der Büschelentladung, die centrale Stelle ein, so dass das positive Licht eigentlich die Form eines hohlen Kegels hatte (Fig. 495).



Fig. 495.

Funkenentladung. — Im luftverdünnten Raume des elektrischen Eies verschwinden die Ausbiegungen des Funkens, derselbe wird immer mehr geradlinig, verliert aber gleichzeitig an Glanz, namentlich in der Mitte, wo seine Farbe allmählich in schwach leuchtendes Rosa übergeht. Der Funkenkanal bildet nicht mehr eine feine Lichtlinie, sondern ist in der Mitte sehr ausgedehnt.

In dieser Weise erscheint derselbe stets, wenn eine große Elektricitätsmenge langsam überströmt, wenn wir also z. B. die Elektroden der Holtz'schen Maschine auf geringe Distanz nähern und die Leydener Flaschen entfernen. Genau so verhält es sich auch bei mikroskopischen Distanzen. In beiden Fällen bleiben die Metalldampfbüschel bestehen. Bei Anwendung eines Induktionsapparates, Einschaltung von Leydener Flaschen, Wasserröhren und Funkenstrecken bildete sich an der negativen (Platin-) Elektrode bei mikroskopischer Distanz ein außerordentlich großer hellblauer Metalldampfbüschel (Fig. 496).

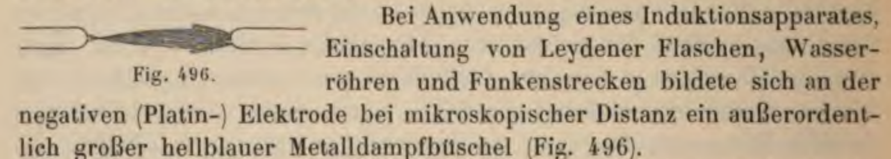


Fig. 496.

Schaltet man Sammelapparate in die Leitung ein, so wird der Funke bekanntlich immer intensiver und nimmt die blitzartige Zickzackform an, wenigstens wenn die Elektroden weit von einander abstehen.

Bei geringerer Distanz bleibt derselbe gerade, zeigt indess unter dem Mikroskop eigenthümliche Intermittenzen. Es ist nämlich die Funkenbahn oft von zahlreichen dunkeln Stellen schief gegen die Axe durchschnitten (Taf. VI Fig. $h\beta$). Die Grenzen dieser dunkeln Stellen sind sehr scharf im Vergleich zu denen des eigentlichen Funkens, und ihre Anzahl ist am größten an der besprochenen Intermittenzstelle an der negativen Elektrode.

Findet gleichzeitig Streifenentladung statt, so biegt sich, wie dies auch in Luft von gewisser Dichte geschieht, der Funke um das negative Glimmlicht herum (Taf. VI Fig. c, α und β).

Als die Funken eines Induktionsapparates zwischen zwei zugespitzten Platindrähten, die sich im mikroskopischen Abstand befanden, übergingen, und ein Widerstand an der negativen Elektrode eingefügt wurde, so traten zahlreiche, oft stark gekrümmte Funken auf, welche ihre Form fortwährend änderten, aber nicht in ihrem ganzen Verlauf, sondern so, dass die positiven Stiele ihre Lage ungefähr beibehielten, also die Funken häufig am Ende dieser Stiele geknickt erschienen.

Zum Schlusse mag noch eine eigenthümliche in Luft beobachtete Ausbauchung des Funkenkanals Erwähnung finden (Fig. 497), welche einmal zwischen spitzen Elektroden mit Hülfe einer Influenzmaschine mit Leydener Flaschen und zwei gleichen Funkenstrecken an beiden Elektroden bei Ableitung der einen oder andern erhalten wurde.

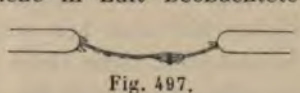


Fig. 497.

IX. Einfluss der Substanz der Elektroden.

1. **Glimmentladung.** — Wurden die Elektroden der Influenzmaschine durch andere ersetzt, und zwar die positive durch eine Kugel, die negative durch eine Spitze, beide aus einem Gemenge von Graphit und Wachs gefertigt, so bildete die Glimmentladung fast die einzige Entladungsart, wenigstens wurde sie noch auf Distanzen von 2 mm erhalten. Je geringer dabei der Zwischenraum war, um so größer wurde die Dicke des Glimmlichtes (Taf. VI Fig. p links), und bei den geringsten Distanzen schien dieses ganz mit dem negativen Pinsel zusammenzuhängen (Taf. VI Fig. p rechts).

W. Holtz (1880) konnte sowohl positives wie negatives Glimmen in gewöhnlicher Luft sehr gut erhalten, indem er plattenförmige Elektroden mit mehreren Lagen Seidenzeug überzog.

Welche Elektrode positiv oder negativ ist, ist bei dünnen Seidenlagen auf der Hohlscheibe gleichgültig.

»Bei 1—2facher Lage haben wir stets den Eindruck, als ob ein schwacher Lichtschein auf eine fein mattgeschliffene Glastafel fiele. Bei stärkerer Lage ist es bei negativer Fläche eher, als ob die Glastafel mit besonders grobem Sande geschliffen wäre. Ist die Seide 4—8fach, so löst sich das Licht der negativen Fläche mehr und mehr in eine große Anzahl einzelner Punkte auf, welche durch dunkle Zwischenräume getrennt in beständigem Wechsel des Ortes bald hier bald dort auftauchen und verschwinden. Auch auf der positiven Fläche treten wohl nach und nach eine kleinere Zahl hellerer Punkte hervor, welche sich ähnlich bewegen; aber die Fläche bietet hierbei noch immer jenen ursprüng-

lichen homogenen Lichtschimmer dar. Sehen wir genauer hin, so ergiebt sich, dass alle helleren Punkte hier wie dort mit einer schwach leuchtenden Hülle umgeben sind; aber diejenige der positiven ist unvergleichlich größer, sie lehnt sich scheibenförmig an die noch schwächer leuchtende übrige Fläche an. Verstärken wir das Seidenzeug noch weiter, so geht nun auch der positiven Fläche mehr jener homogene Schimmer verloren; zur selbigen Zeit setzen sich an ihre helleren Punkte oder an deren Lichthüllen längere oder kürzere Büschelfäden an.«

Bei Ableitung der Spitze rücken die helleren Punkte näher, bei Ableitung der Fläche rücken sie weiter von einander ab.

Eine weitere Eigenthümlichkeit der positiven Lichtfläche ist »eine kleine hin und her wogende Verdunkelung im Centrum der Fläche, welche bald mehr, bald weniger in die Augen fällt. Ich möchte aus derselben fast schließen, dass der kleine röthliche Kegel der negativen Spitze kein voller Kegel ist, oder dass er zum wenigsten in nächster Nähe der Axe eine geringere Triebkraft hat.«

Kundt (1862) ließ Entladungen zwischen einer vertikalen Spitze und einer darunter horizontal angebrachten rauhen, mit Lycopodium bestäubten Metallplatte übergehen. Beim Abblasen blieb eine dem Glimmlicht entsprechende kreisförmige Fläche mit Staub bedeckt.

Weitere Untersuchungen über diese Kundt'sche Staubfigur haben Ewald (1876), Karras (1870), Röntgen (1874) und Schneebeli (1872) ausgeführt.

Im Jahre 1873 habe ich selbst, auf Veranlassung von Prof. Kundt, in dessen Laboratorium Versuche darüber gemacht, ob beim Bedecken der Metallplatte mit lichtempfindlichem Papier ein der Staubfigur entsprechendes photographisches Bild erzeugt wurde, indess, vermuthlich wegen der nicht genügenden Empfindlichkeit des Papieres, ohne Erfolg.

Später hat Righi (1881 und 1882) ähnliche Versuche ausgeführt, die in der That von Erfolg begleitet waren, wodurch erwiesen scheint, dass es sich dabei thatsächlich um eine Glimmentladung an der Oberfläche der Metallplatte handelt.

v. Obermayer und v. Pichler (1886) zeigten, dass die Kundtsche Staubfigur sich in einen Ring verwandelt, wenn das Pulver nicht vor, sondern während der Entladung aufgestreut wird. Die äußere Begrenzung des Ringes ist scharf, die innere verwaschen. Verwendet man an Stelle der Platte ein Drahtnetz, so wird ein Theil des Pulvers durch die Maschen desselben hindurchgeblasen.

Wird ein glimmender Stab befettet, so verwandelt sich das Glimmen in Büschelentladung, weil nun ein größeres Entladungsgefälle nöthig ist, da noch die Fettschicht durchbrochen werden muss.

Es möge hier auch noch eine sehr eigenthümliche Entladungsform

Erwähnung finden, die ich nur ein einziges Mal beobachtete und deshalb nicht weiter untersuchen konnte. Es zeigten sich nämlich auf der kugelförmigen negativen Elektrode zwei leuchtende Punkte, der eine Punkt auf der Oberfläche, der andere in einer Distanz von ca. 2 mm davon entfernt. Ganz von selbst gerieth dieser anfänglich ruhige Doppelpunkt in sehr schnelle Rotation um die Axe der Elektrode, so dass er den Eindruck von zwei leuchtenden Ringen hervorbrachte, ebenso wie zwei im Kreise geschwungene glühende Kohlen (Fig. 498).

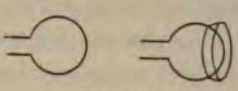


Fig. 498.

Vermuthlich war ein an beiden Enden glimmendes, vom Conduktor angezogenes Wollfäserchen oder dergleichen die Ursache der Erscheinung.

2. **Büschelentladung.** — W. Holtz (1880) untersuchte die Veränderungen, welche die Büschelentladung beim Ueberziehen der Elektroden mit Seidenzeug erfährt. »Nur ausnahmsweise konnte jetzt noch der positive Büschel mit einem einzigen längeren Stiele erhalten werden. Für gewöhnlich brachen aus der vorderen Hälfte der Kugel unzählige kleinere Büschel hervor. Eine ähnliche Erscheinung habe ich übrigens auch ohne jene Umkleidung dadurch erhalten, dass ich die positive Elektrode behauchte, oder auf andere Weise mit einer dünnen Feuchtigkeitsschicht umgab. Aber auch der negative Büschel lässt sich dem gewöhnlichen langgestielten positiven Büschel mehr oder weniger ähnlich machen, wenn man die negative Elektrode mit der gedachten Umhüllung versieht, und dies um so mehr, je dicker dieselbe ist, und um so mehr auch, je größer überhaupt beide Elektroden sind. Der negative Büschel bleibt freilich immer viel kürzer und ärmer an Verästelungen, als es der positive Büschel ist, aber er gewinnt doch, was er sonst nie besitzt, einen einzigen längeren Stiel, an welchem in verschiedenen Punkten seitliche Aeste angesetzt sind.«

Ueber Büschelentladungen zwischen einer Wasseroberfläche und einer metallischen Elektrode hat schon Fernet (1864) Versuche ausgeführt.

Ich selbst habe mikroskopisch die Entladung bei zwei vertikal abwärts auf eine Wasserfläche gerichteten Spitzen beobachtet, welche sich in der in Taf. VI Fig. *i* wiedergegebenen Form darstellte.

Man sah unter der positiven Spitze, von derselben ausgehend, eine reich verzweigte, an den positiven Büschel erinnernde Figur, unter der negativen eine kreisrunde Scheibe von blauem positivem Glimmlicht. Offenbar ging die Entladung zwischen der Anode und der Wasserfläche als Büschelentladung über, zwischen der Kathode und der Wasserfläche als Glimmentladung. Würde man ein schlechter leitendes Medium als Wasser genommen haben, so wäre es vielleicht möglich gewesen, die Figuren durch Aufstäuben von Lycopodium zu fixiren.

Man sieht, dass dieser Versuch ohne Weiteres die Erklärung der sogenannten Lichtenberg'schen Figuren giebt.

J. Spieß (1887) hat sogar wirklich eine Art Lichtenberg'scher Figuren auch auf bestäubten Wasseroberflächen erhalten.

Aehnlich erklären sich auch die Antolik'schen Figuren, welche entstehen, wenn die Entladung zwischen zwei auf eine rückseits mit Stanniol belegte Glasplatte aufgesetzten Spitzen übergeht und dann Mennige-



Fig. 499.

Schwefelpulver aufgestreut wird. Die Stelle, wo positive und negative Figur zusammentreffen, liegt etwa $^2/_3$ des Abstandes von der positiven Elektrode entfernt (Fig. 499).

3. **Streifenentladung.** — Ueber das Aussehen der Streifenentladung bei verschiedenartigen Elektroden habe ich bis jetzt nur wenige, namentlich mikroskopische Versuche angestellt. Als Elektroden dienten: feste Metalle, Kohle, Quecksilber, Wasser, kaltes und heißes Glas.

Die erfolgten Aenderungen der Lichterscheinungen erklären sich meist durch die Verminderung der Entladungsintensität in Folge des geänderten Widerstandes der Elektroden.

Der dunkle Trennungsraum in Geißler'schen Röhren wird nach Holtz (1875) nicht geändert, wenn Elektroden aus Holz oder Schwefelantimon an Stelle der metallischen gebraucht werden.

Nach Crookes erscheint der dunkle Kathodenraum über einer mit Ruß bedeckten Stelle der Kathode größer.

Versuche mit Glaselektroden können mikroskopisch mit am Ende verschlossenen innen mit Quecksilber gefüllten Glasröhren unter Anwendung eines kleinen Induktionsapparates angestellt werden.

Man erhält so weit ausgedehntes negatives Glimmlicht, gegen welches sich das in eine schlanke scharfe Spitze auslaufende Ende des Lichtstreifens richtet, ohne damit in Berührung zu kommen.

Versuche im Großen stellen die bereits auf Seite 231 beschriebenen Entladungserscheinungen in Röhren ohne Elektroden dar*).

Bei intensiver Ladung und starker Evacuirung ist das grüne Fluorescenzlicht, welches Ladung und Entladung der Wände andeutet, sehr schön zu beobachten. Es hat immer diejenige Lage, die dem Rückschlag entspricht. An der Ausgangsstelle der Kathodenstrahlen, welchen dieses Fluorescenzlicht entspricht, ist häufig das gelbe Natriumlicht zu sehen, andeutend, dass auch hier, wie sonst, längs der Oberfläche der Kathode eine starke Erhitzung stattfindet.

Ueber Röhren mit äußeren Stanniolbelegungen statt Elektroden haben bereits Quet und Seguin (1858), Plücker (1859), L. Weber (1880), Salet (1873) u. A. Versuche ausgeführt.

Plücker (1858) zeigte, dass wenn ein Rohr soweit evacuirt ist, dass der Strom nicht mehr zwischen den Elektroden übergeht, nichtsdestoweniger Entladungen im Innern zu erhalten sind, wenn man statt der Elektroden Stanniolbelege auf der Außenseite des Rohres benutzt. Zu demselben Resultate führten auch Beobachtungen von Gassiot (1859) und Edlund (1882).

Werden als Elektroden nicht Metalle, sondern feste oder flüssige Elektrolyten z. B. geschmolzenes Chlorsilber angewandt, so findet an diesen in derselben Weise elektrolytische Ausscheidung (z. B. von Silber) statt, als ob die dazwischen befindliche Luftschicht ein Metall wäre.

Solche Versuche über Elektrolyse mit hochgespannter Elektricität haben bereits Faraday und Becquerel (1876) ausgeführt.

Lommel (1870) beobachtete, dass das Glas eines Wasserhammers angegriffen wird, wenn im Innern Entladungen stattfinden.

Herwig (1876) fand, dass die Capillarconstante zwischen Quecksilber und Glas sich ändert, wenn ersteres elektrisch gemacht wird.

Paalzow (1879) untersuchte die Entladung zwischen Elektroden aus Schwefelsäure. Die Glimmentladung über der Kathode gleicht dabei einigermaßen der Flamme eines Rundbrenners, das positive Licht geht von der Grenzlinie von Schwefelsäure und Glaswand aus. Wird die Röhre geneigt, so ist das negative Licht an der tiefsten Stelle am hellsten, das positive geht von der höchsten Stelle des Randes der Flüssigkeitsoberfläche aus.

Slouguinoff (1881) beobachtete zwischen einem spitzen Platindraht als negativer und concentrirter Schwefelsäure als positiver Elektrode bei geringem Abstande eine Hülle von blauem Glimmlicht um den Draht bei Anwendung von nur 40—80 Bunsen'schen Elementen**).

---

*) Schon Canton und Riess führten ähnliche Versuche aus.

) Siehe hierüber auch Fizeau und Foucault (Ann. chim. phys. (3) **11, 370; Pogg. Ann. **63**, 463, 1844); Grove (Phil. Transact. 1852, **1**, 88); Quet

Verschiedenartige metallische Elektroden können bei Anwendung geschlossener Gefäße dadurch Aenderungen der Entladung bedingen, dass sie beim Durchgang des Stromes adsorbirte Gase entlassen oder freie aufnehmen.

Hittorf (1879) bemerkt:

»Ich habe schon viel Zeit und Mühe darauf verwendet . . . . gasfreie Elektroden herzustellen. Auf dem Wege Graham's, welcher die Metalle längere Zeit bei mäßiger Glühhitze im Vacuum erhielt, ist mir dies bis jetzt wie auch andern Physikern*) nicht vollständig gelungen. Für unsere Zwecke ist eigentlich ein metallischer Leiter, welcher absolut unfähig ist Gase zu occludiren, nöthig. Metalle, welche ganz von Gasen befreit sind, genügen, so lange sie jene Fähigkeit besitzen, dem hier bestehenden Bedürfnisse nicht vollständig, indem sie je nach der Temperatur, welche sie als Kathoden durch den Strom erhalten, bald Gas der Röhre entziehen, bald wieder an dieselbe abgeben und so die Masse des Gases, die constant bleiben soll, verändern.«

Goldstein (1876) bemerkt:

»Die bisher räthselhaften Beobachtungen von Reitlinger und Kuhn (1870) über Spektra negativer Elektroden und lange gebrauchter Geißler'schen Röhren finden mit allem Detail ihre vollkommene Erklärung darin, dass die genannten Forscher mit einer Röhre experimentirten, deren Gasinhalt während des Stromdurchgangs von den Elektroden absorbirt wurde, wodurch die Erscheinungen äußerster Verdünnung hervorgerufen wurden.

»Solche Röhren, welche freiwillig ihren Gasinhalt absorbiren, habe ich mehrfach aufgefunden und besitze noch jetzt einige hermetisch verschlossene Exemplare, an denen ich nach Belieben die Erscheinungen höchster Verdünnung oder höherer Dichte studiren kann.

»Indem ich die Elektroden von außen erhitze, wird die Gasdichte im Innern gesteigert; der Durchgang des Stromes aber stellt in Kurzem wieder eine extreme Verdünnung her.«

Vielleicht beruht auf ähnlichen Wirkungen auch ein von mir in einem neuen kugelförmigen Gefäß beobachteter rascher Wechsel der Lichterscheinungen. Die Fig. 500 zeigt vier kurz nacheinander in diesem Gefäße erhaltene Formen der Glimmentladung. Nach wenigen Minuten war überhaupt keine Glimmentladung mehr zu erhalten, sondern nur noch Streifenentladung. (Die Verdünnung betrug etwa $^1/_2$ mm.)

(Compt. rend. **36,** 1012, 1853); van der Willigen (Pogg. Ann. **93,** 285, 1854); Planté (Arch. nouv. Sér. 332, 1860; Compt. rend. **80,** 113, **81,** 186, 1875; **84,** 916, **85,** 1232, 1877).

*) Vergl. Beetz, Wiedem. Ann. **5,** 4, 1878.

Heim (1886) bemerkt über die Adsorption von Gasen durch die Kohle der Glühlampen:

»Der Kohlenbügel einer Glühlampe enthält im Allgemeinen eine sehr beträchtliche Gasmenge adsorbirt, deren Volumen auf Atmosphärendruck reducirt das der Kohle bis zu mehreren hundert Mal übersteigen kann. Diese Gasmenge bleibt auch beim Brennen der Lampe zum größten Theil in der Kohle.

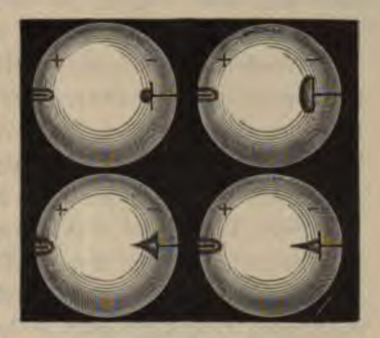


Fig. 500.

Communicirt die Lampe dagegen mit einem größeren, zuvor evacuirten Raume, so tritt während des Brennens allmählich eine beträchtliche Gasmenge aus, so dass der Druck bis zu $^1/_2$ mm und noch weiter wachsen kann. Die Geschwindigkeit der Druckzunahme sinkt mit der Zeit. Entfernt man häufig Portionen des ausgetriebenen Gases, so gelingt es, wenn der Versuch lange genug fortgesetzt wird, die Kohle von der gesonderten adsorbirten Gasmenge zu befreien.«

4. **Funkenentladung.** — Holtz (1880) bemerkt über den Einfluss von Seidenüberzügen, welche offenbar der Funkenentladung vorhergehende Büschelentladungen hindern (vergl. S. 250):

»Es ist bekannt, dass man sehr große Unterschiede in der Funkenlänge erhält, je nachdem bei ungleichen Elektroden die positive oder die negative die größere ist. So erhielt ich bei meiner Influenzmaschine, wenn ich einen Kegel von 60° einer Kugel von 24 mm Durchmesser gegenüberstellte, in einem Falle 5, im andern 15 mm lange Funken. Ganz anders aber stellte sich die Sache, als ich die Kegelelektrode mit einer mehrfachen Lage von Seidenzeug umgab. Ich erhielt nun in beiden Fällen 110 mm lange Funken, gleichviel ob der Kegel oder die Kugel die positive Elektrode war.«

Bei Quecksilberelektroden in mikroskopisch kleinem Abstande gestaltet sich die Entladung an beiden Enden fast durchaus gleich. Es gehen von den Elektroden sehr große Büschel glühenden Metalldampfes aus, welche von der äußern Seite von der Luft gleichsam zurückgeblasen werden und sich nur in der Mitte zu einer feinen Spitze verlängern. Diese beiden Spitzen sind durch ein verhältnismäßig dunkles, in der Mitte sehr verbreitertes röthliches Licht miteinander verbunden (Taf. VI Fig. *d*).

Hat die Entladung einige Zeit gedauert, so wachsen aus den als Elektroden dienenden, in Glasröhren eingeschlossenen Quecksilbertropfen infolge der Oxydation Stäbchen (eigentlich Röhrchen) heraus, welche die

Metalldampfbüschel tragen und sich immer mehr verlängern und schließlich zusammentreffen, falls sie nicht vorher abfallen.

Bei Einschaltung einer Leydener Flasche werden die Metalldampfbüschel verwaschen und der Funke wird zusammenhängend. Zuweilen zeigt sich auch hier in der Nähe der negativen Elektrode eine dunklere verbogene Stelle (Taf. VI Fig. *b*).

Werden die Elektroden einander sehr genähert, sodass sich die Metalldampfbüschel berühren, so verdicken sie sich an jener Stelle und leuchten daselbst noch intensiver (Taf. VI Fig. *eα*). Häufig besteht jene hellleuchtende Schicht aus zwei durch einen dunkeln Raum voneinander getrennten oder gar aus vier kreuzweise angeordneten.

Nach Way und Gladstone (1860) kann man einen andauernden Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden erhalten, wenn man einen genügend starken Strom durch einen feinen, aus einem Trichter ausfließenden Quecksilberstrahl leitet oder durch ein an der Biegung verengtes, mit Quecksilber gefülltes U-Rohr aus Glas*).

Nach Righi (1877) kann man Funken auch zwischen beliebigen flüssigen Elektroden erhalten, wie Fig. 501 andeutet, indem man als



Fig. 501.

solche mit der Flüssigkeit gefüllte Glasröhren mit enger Oeffnung verwendet. In der Oeffnung erhitzt sich die Flüssigkeit beim Durchgang des Stromes so stark, dass daselbst Dampfbläschen auftreten, in welchen nun Funkenentladung eintritt, die sich büschelartig nach beiden Seiten fortsetzt oder, wenn die Elektroden nahe genug sind, zwischen diesen eine zusammenhängende Lichtlinie bilden.

*) Aehnliche Versuche habe ich selbst (1882) in den Werkstätten von Heilmann, Ducommun und Steinlen in Mülhausen i. E. ausgeführt. Für die freundliche Erlaubnis hierzu bin ich genannten Herren sehr zu Dank verpflichtet. Anregung dazu gab eine (unveröffentlichte) Arbeit über das Spektrum des Quecksilberdampfes, welche ich auf Veranlassung von Prof. Warburg in Freiburg i. B. ausführte, sowie eine Idee über praktische Verwerthung dieser Erscheinung.

X. Elektrische Schatten.

Elektrische Schatten. Hält man zwischen die Elektroden einen beliebigen fremden Körper, so entsteht auf dem positiven Glimmen ein Schatten*) desselben, ungefähr entsprechend den Vertheilungslinien (Fig. 502).



Fig. 502.

Es erklärt sich dies dadurch, dass die elektrisirte Luft auf ihrem Wege zur Anode aufgehalten wird.

Setzt man dicht vor die negative Elektrode eine große runde Ebonitscheibe, so scheint der Schatten auszubleiben, er wird indess sofort wieder bemerkbar, wenn diese Scheibe excentrisch gestellt wird.

W. Holtz (1880) stellte einer mit Seide bedeckten blechernen Hohlscheibe eine Spitze in 6—15 cm Entfernung gegenüber. Die Scheibe bedeckte sich innerhalb eines Kreises mit schwach leuchtendem, nur im vollkommen dunkeln Zimmer wahrnehmbarem Glimmlicht. Wurde ein Körper zwischen Spitze und Platte gebracht, so erschien eine Art Schatten desselben auf der glimmenden Fläche (Fig. 503 und 504).



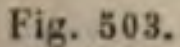


Fig. 503.



Fig. 504.

»Einen Schatten werfen nur leitende Körper, wobei sich Halbleiter und gute Leiter wenig zu unterscheiden scheinen. Wirkliche Isolatoren dagegen bei geringerer Ausdehnung beschatten gar nicht; bei größerer wohl im Anfange der Einwirkung, während sich bei längerer Einwirkung die Schattenbildung allmählich verliert. . . Es macht kaum einen Unterschied, ob leitende Körper abgeleitet oder isolirt gehalten werden.

»Bezüglich aller Körper mag noch erwähnt werden, dass sich bei ihrer Einführung das Beobachtungsfeld zu erweitern pflegt und zwar in

*) Hierher gehört auch die Beobachtung von M. Busch, Gartenlaube 1877, pag. 669.

dem Maße mehr, als sie einen größeren Theil des (unsichtbaren) Strahlenkegels verdecken. . . .

»Das Schattenbild wird größer oder kleiner, je nachdem man den Körper der Spitze oder der seidenen Fläche nähert. . . .

»Die Dimensionen des Bildes sind gleichzeitig durch die mehr oder weniger centrale Lage des Körpers bedingt. Sie wachsen, wenn man denselben seitlich aus seiner centralen Lage verschiebt. Ein längerer Streifen von überall gleicher Breite wirft demnach ein Schattenbild, welches sich nach dem Centrum des Beobachtungsfeldes hin verjüngt.«

Wird die Umdrehungszahl der Influenzmaschine größer, so wächst der Durchmesser der glimmenden Fläche, die Schatten werden dagegen kleiner.

Die Ausdehnung des Schattens ist auch von der Dicke des Körpers abhängig. So wirft ein Streifen Carton nahezu gleichbreiten Schatten, ob er die breite Seite oder die Kante der Spitze zukehrt. Ebenso eine Kugel und ein axial gelagertes Stückchen Draht.

Die Schatten bilden endlich nicht ein genaues Abbild der Umrisse des Körpers, sondern sämmtliche Ecken erscheinen abgerundet.

»Ein Körper wirft stets einen Schatten, welcher die Größe desselben übertrifft, während eine Oeffnung im Allgemeinen ein verkleinertes Bild erzeugt. Jedenfalls ist bei gleicher Entfernung von der Spitze das Bild eines Körpers stets größer als dasjenige einer Oeffnung von gleichen Contouren.

»Der Schatten eines Körpers vergrößert sich, wenn man den Körper nach außen schiebt, während sich das Bild einer Oeffnung bei gleicher Verschiebung verkleinert. . . .

»Verdreht man Körper oder Oeffnung bei sonst centraler Stellung so, dass ihre wirksamen Contouren zur Fläche der Hohlscheibe schräge stehen, so tritt bei beiden Bildern eine eigenthümliche, aber wieder entgegengesetzte Verzerrung ein. Die der Scheibe näheren Theile erscheinen im Schattenbilde ebensoviel verstärkt, als die ferneren verjüngt erscheinen, während sich im Lichtbilde dort eine Verjüngung und hier eine Verstärkung bemerkbar macht.

»Dagegen harmoniren beide Bilder in zwei Punkten, einmal darin, dass sie größer werden, wenn das ganze Objekt der Spitze genähert wird, ferner darin, dass bei eben dieser Annäherung zugleich ihre charakteristischen Unterschiede wachsen.«

Ueber den Einfluss der Verdünnung auf Schatten bemerkt Holtz:

»Schon bei geringer Verdünnung ließ es sich nicht verkennen, dass die negative Fläche sehr wesentlich an Helligkeit verloren hatte. Bei 108 mm Quecksilberhöhe wurde dieselbe schon so lichtschwach, dass die Umrisse des Schattens nur mit Mühe zu verfolgen waren. Hierzu

trug indessen eine doppelte Ursache bei. Erstens sonderten sich die einzelnen Lichtpunkte, wie bei sehr dicker Seidenlage, immer weiter von einander ab. Dann bildete sich am Scheibenrande ein bevorzugter Ausstrahlungspunkt, eine Art Büschel, welcher den größeren Theil der Entladung absorbirte. Bei 55 mm herrschten neben letzterem nur noch wenig Glimmlichtpunkte vor. Bei 27 mm war alles dunkel mit Ausnahme jenes einzigen Punktes. Ganz anders die positive Fläche. Sie behielt bis zur Verdünnung bis auf 14 mm ihre volle Helligkeit bei, oder wurde gar, wie mir schien, innerhalb gewisser Grenzen heller, als sie bei gewöhnlichem Luftdrucke war. Bei 14 mm begann auch hier eine Abnahme des Lichtes, die nun schnell wuchs, so weit ich sie überhaupt verfolgen konnte. Hierbei stellte sich namentlich bei 10 mm, der äußersten Grenze der noch erreichbaren Verdünnung, eine merkwürdige Erscheinung ein. Einzelne Lichtpunkte liefen, besonders zu Anfang der Elektrisirung, in großen schlangenförmigen Curven auf der Fläche hin und her, was mich besonders interessirte, weil ich ähnliche Bewegungen bei der Elektrisirung gewisser Körper in isolirenden Flüssigkeiten gefunden hatte.

»Fast umgekehrt verhielt es sich mit dem Schatten. Auf negativer Fläche blieb derselbe unverändert, so lange er überhaupt zu erkennen war, oder nahm wohl gar im Ganzen wie in seinen peripherischen Verstärkungen allmählich etwas zu. Auf positiver Fläche aber nahm er zusehends ab, sowohl im Ganzen als speciell bezüglich der eben gedachten Form. Bei gewisser Verdünnung präsentirte sich bei beiden Elektricitäten genau das umgekehrte Bild als in gewöhnlicher Luft. Bei 55 mm war die positive Fläche schon ganz hell mit Ausnahme von vier peripherischen Stellen. Bei 27 mm schwanden auch diese, und die Fläche blieb, so weit ich es verfolgen konnte, auch ferner schattenfrei.«

Righi (1881 und 1882) konnte durch Anwendung lichtempfindlicher Platten die Schattenbilder von zwischen Spitze und Platte gehaltenen Körpern deutlich fixiren, und zwar entstanden zwei sich überdeckende Bilder, eines bedingt durch das von der glimmenden Spitze ausgestrahlte Licht, das andere bedingt durch das Glimmen an der Oberfläche der Platte selbst. Ersteres stellte den optischen, letzteres den elektrischen Schatten dar.

Da auch die Streifenentladung an der Kathode beginnt und von hier aus den Kraftlinien folgend, also strahlenartig gegen die Wände zu fortschreitet, müssen die letzteren Schattenerscheinungen zwischenliegender Körper zeigen, falls sie durch den Entladungsprozess zum Leuchten gebracht werden. Dass letzteres wirklich stattfindet, ist zuerst von Hittorf (1869) erkannt worden.

Hittorf schreibt darüber:

»Jeder feste oder flüssige Körper, er sei Isolator oder Leiter, welcher vor der Kathode sich befindet, begrenzt das Glimmlicht, welches zwischen ihm und letzterer liegt; es findet keine Abbiegung aus der geraden Richtung statt. ... Wir werden daher im Folgenden von den geradlinigen Bahnen oder den Strahlen des Glimmens sprechen und jeden Punkt der Kathode als Spitze eines Strahlenkegels annehmen.«

Einen bekannten Apparat, welcher in Fig. 505 dargestellt ist und diese Erscheinung sehr schön zeigt, hat Crookes ersonnen. Die Ka-

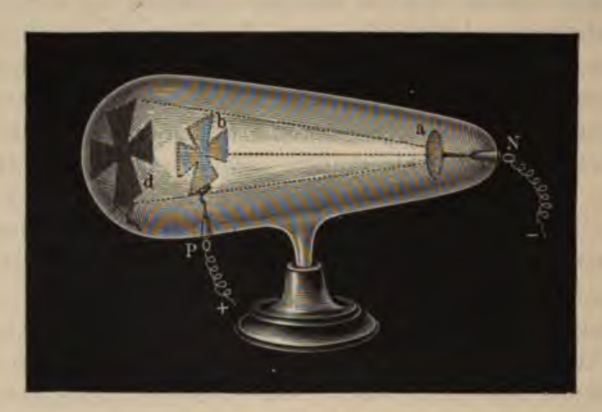


Fig. 505.

thodenstrahlen fallen auf ein Kreuz von Aluminiumblech, welches gleichzeitig als Anode dient. In Folge dessen entsteht auf der phosphorescirenden Rückwand des Gefäßes ein Schatten des Kreuzes.

Fleming (1883 und 1885) zeigt, dass in dem Kohlebeschlag, welcher auf den Glaswänden der Glühlampen entsteht, zuweilen ein scharfer Schatten des Kohlefadens sich vorfindet. Es tritt dies immer ein, wenn die Lampe plötzlich stark, bis nahe zum Durchbrennen des Kohlefadens in Anspruch genommen wird.

Werden die Kathodenstrahlen durch einen Schirm mehr oder minder abgeschnitten, so bleibt dabei nach E. Wiedemann (1880) und Goldstein (1881) nichtsdestoweniger die Stromintensität die gleiche.

XI. Einfluss elektrisirter Körper.

Annäherung einer geriebenen Harz- oder Siegellackstange ist bei Glimmentladung von geringem, aber immerhin merklichem Einfluss.

Righi (1881) zeigte, dass, wenn ein Schatten erzeugender Körper selbst elektrisch gemacht wird, der Schatten entsprechend verzerrt erscheint, d. h. verbreitert, wenn die elektrisirten Lufttheilchen von dem Körper abgestoßen, verkleinert, wenn sie angezogen werden.

Anders verhält es sich bei der Streifenentladung, wenigstens wenn dieselbe in verdünnten Gasen erfolgt.

Wie bereits Voller (1880) gezeigt hat, bewirkt Annäherung elektrischer Körper an die Entladungsröhren keine Ablenkung der Kathodenstrahlen, was sich übrigens dadurch erklären lässt, dass im Innern Scheidung der Elektricitäten eintritt, welche die Wirkung der äußeren Kräfte compensirt.

Hertz (1883) zeigte aber weiter, dass selbst dann, wenn man einen Kathodenstrahl zwischen zwei mit einer Potentialdifferenz von ca. 20 Daniell geladenen, im Rohr selbst angebrachten Platten durchleitet, keine Ablenkung eintritt. Selbst als bei noch höherer Ladung eine Bogenentladung zwischen den beiden Platten eintrat, erfolgte nur eine schwache Ablenkung an der Kathode, eine Erscheinung, welche schon früher von Goldstein (1876) beobachtet und »Deflexion der Kathodenstrahlen« genannt worden war. Goldstein selbst schreibt darüber:

»An der negativen Elektrode befindet sich der Sitz einer Abstoßung, welche bewirkt, dass jeder in der Nähe der Kathode vorbeistreichende Entladungsstrahl eine Ablenkung von der Kathode fort erhält. — Ich habe mich durch besonders angestellte Versuche direkt überzeugt, dass die betheiligten Strahlen bis nahe an die Kathode geradlinig ihren Weg verfolgen und dort fast plötzlich umgeknickt werden, so dass sie die Form von Hyperbelzweigen annehmen.

»Die Erzeugung der auf Seite 283 beschriebenen Configurationen steht in Zusammenhang mit der eben erwähnten Ablenkung an der Kathode, da auch die Strahlen von Elementen einer und derselben Kathode, wenn sie an andern Elementen derselben Oberfläche in geeigneter Lage vorbeigehen, dieser Ablenkung unterworfen sind.

»Die durch weitere Erfahrungen festgestellte Thatsache, dass der Kathode eingeprägte Muster sich im grünen Phosphorescenzlichte markiren, folgt aus diesem Zusammenhange.

»Ich erwähne beispielsweise, dass der Kopf einer als Kathode benutzten Münze sich auf diese Weise im Phosphorescenzlichte auf der Glaswand porträtgetreu abbilden lässt, selbst wenn letztere einige Centimeter entfernt ist.«

Hittorf (1883) stimmt Goldstein nicht ganz bei. »Bei der Wiederholung und Modificirung der wichtigsten seiner Versuche finde ich aber, dass die Strahlen außen in der Nähe der andern Kathode endigen; nur diejenigen, welche in größerem Abstand bleiben, werden abgelenkt und setzen ihren Weg fort.«

Später fand Goldstein selbst eine Ausnahme bei den von ihm entdeckten Kanalstrahlen (Seite 284), welche der Deflexion überhaupt

nicht unterworfen sind, sondern unabgelenkt an einer zweiten Kathode oder an Theilen der eigenen Kathode vorübergehen.

Goldstein bemerkt noch weiter:

»Zum Schluss deute ich kurz die merkwürdige Wirkung an, welche zwei einander zugekehrte Flächenelemente einer oder verschiedener Kathoden selbst aus Entfernungen von einigen Centimetern noch auf einander ausüben. Die Helligkeit des Lichtes wird auf den einander zugekehrten Seiten z. B. von ebenen Blechen, außerordentlich verstärkt — trotzdem die einander zugekehrten Seiten Ströme von entgegengesetzter Richtung aussenden —, auf den von einander abgewandten Flächen wird die Helligkeit vermindert.

»Sehr frappant ist auch die starke Verengung, welche die zweite Schicht des Kathodenlichts an den einander zugekehrten Flächen erleidet. Die vorstehende Beobachtung kann unter Anderm benutzt werden, Kathodenlicht von außerordentlich starker, für Spektralbeobachtungen werthvoller Helligkeit zu erzeugen, indem man eine niedrige, etwa $^3/_4$ cm weite Blechröhre als Kathode benutzt.«

Verwendet man Elektroden mit zwei oder mehr Spitzen, so geht die Entladung nur von einer der Spitzen aus, zuweilen alternirend von der einen oder anderen. Ueberzieht das negative Glimmlicht bei größeren Verdünnungen die ganze Elektrode, so erscheint es in dem einspringenden Winkel mit doppelter Intensität, das positive bleibt dagegen im einspringenden Winkel aus.

Werden (nach Crookes) zwei gegen einander convergirende Kathodenstrahlenbündel durch ein Diaphragma mit zwei Oeffnungen isolirt, so



Fig. 506.

werden sie weniger convergent, stoßen sich also gegenseitig ab (Fig. 506), indess nur bei intensiver Entladung und sehr geringem Winkel. Bei größerem Winkel tritt Durchkreuzung ein. (E. Wiedemann 1883.)

Zwei Bündel Kanalstrahlen (vergl. S. 284) dagegen können nach Goldstein einander durchkreuzen, ohne sich abzulenken oder zu einem einzigen Bündel zu vereinigen.

Werden mehrere Elektroden an verschiedenen Stellen des Gefäßes eingesetzt, so erscheint die Entladung zwischen zwei benachbarten, zuweilen alternirend zwischen verschiedenen Paaren, z. B. bei der Anordnung Fig. 507 bald rechts, bald links. Als Elektroden dienten dabei seitlich eingesetzte Ringe.

Warren de la Rue und H. Müller (1883) versahen ein kreuzförmiges Rohr an den Enden mit Elektroden und brachten je zwei gegenüberstehende mit den Polen einer Batterie in Verbindung, so dass zu erwarten war, dass sich die Ströme der beiden Batterien durchkreuzen würden. Thatsächlich drängte der eine Strom den andern an der Kreuzungsstelle zur Seite und bei größeren Stromintensitäten trat überhaupt keine Kreuzung ein, sondern die Lichtströme bogen am Kreuzungspunkt nach entgegengesetzten Richtungen jeder zur nächsten entgegengesetzten Elektrode rechtwinklig ab, so dass nicht zwei getrennte Stromkreise entstanden, sondern ein einziger, indem nun der Strom hinter einander beide Batterien durchfloss.

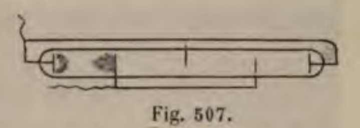


Fig. 507.

Man kann die Deflexion der Kathodenstrahlen und die übrigen Erscheinungen einigermaßen erklären, wenn man das Fortschreiten der Entladung in der Gasschicht in Betracht zieht.

Durch die Entladung wird gewissermaßen die auf der Oberfläche der Elektrode angehäufte Elektricität im Raume den Kraftlinien entsprechend wie eine elektrische Fläche fortgeschoben. Dabei ist wohl zu berücksichtigen, dass sich während des Fortschreitens der Verlauf der Kraftlinien genau in gleichem Schritte ändert.

Zwei isolirte Glimmstrahlenbündel würden ein System von Kraftlinien erzeugen, welches nothwendigerweise ein Auseinanderweichen bedingt, falls überhaupt die Glimmstrahlen durchaus gleichzeitig voranschreiten. Nach den Beobachtungen über Glimmlichtstrahlen bei Elektroden mit einspringendem Winkel scheint dies im Allgemeinen nicht der Fall, sondern die Entladung geht zunächst von einem Punkte aus und verbreitet sich erst von hier aus auf die übrigen Theile der Kathodenfläche.

Durch diese Annahme würde sich auch erklären, dass in einspringenden Winkeln die Entladung heller erscheint, indem hier mehrere zeitlich verschiedene Lichterscheinungen zusammentreffen.

Insofern der Unterschied zwischen Streifen- und Büschelentladung darauf beruht, dass im ersten Falle das Entladungsgefäß die Rolle einer positiv, im anderen die einer negativ geladenen Vacuumflasche spielt, so muss sich eine Aenderung ergeben, falls wir die Bindung der Elektricität durch ableitende Berührung des Gefäßes verstärken. Den thatsächlichen Erfolg zeigen die Figuren 508 und 509 (Seite 316), einem Drucke von 6 mm entsprechend, erstere Streifenentladung, letztere Büschelentladung darstellend.

Die Ableitung wurde bewirkt durch ein aufgelegtes Stanniolblätt-

chen, welches durch einen in den Figuren sichtbaren Draht mit der Erde in Verbindung stand.

Als besonders lehrreiche hierher gehörige Beispiele möchte ich die zahlreichen Experimente von William Spottiswoode und Fletcher



Fig. 508. Fig. 509.

Moulton*) erwähnen. Dieselben eingehend hier zu besprechen, erscheint nicht angemessen.

Anstatt einer Anziehung des positiven Lichtes**) zeigt sich bei verminderten Drucken zuweilen Abstoßung***). Man erklärt sie durch das Auftreten der sekundären Kathodenstrahlen, welche der positiven Entladung einen Widerstand entgegensetzen, d. h. sich durch einen dunkeln Trennungsraum davon scheiden.

Goldstein (1876) beobachtete nämlich, »dass die vom Leiter berührte (bez. ihm nächste) Stelle der Gefäßwand an ihrer Innenseite sich vollkommen wie eine Kathode verhält, und dementsprechend Licht aussendet, das mit allen für das Kathodenlicht bekannten Eigenschaften ausgestattet ist.«

Werden zwei gegenüberstehende Stellen eines Entladungsrohres berührt, so heben sich die sekundären Kathodenstrahlen nach den Beobachtungen von Moulton und Spottiswoode auf, es entsteht kein Phosphorescenzlicht.

»Lässt man dagegen (nach Goldstein, 1876) das Kathodenlicht die Schichten transversal, d. h. senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Stromes an der betreffenden Stelle, durchsetzen, so wird die Vertheilung der Strahlen in merkwürdiger Weise geändert.

»Anstatt, wie ohne Vorhandensein der Schichten, an der Glaswand eine bestimmte Fläche continuirlich und mehr oder weniger gleichförmig

---

*) Phil. Trans. **1**, 165, 1879 und **2**, 561, 1880.

) Riess (Pogg. Ann. **104, 321, 1858), Reitlinger u. v. Urbanitzky (Wien. Sitzb. **72**, (2) 685, 1876).

***) G. Wiedemann (Pogg. Ann. **158**, 69, 1876), Reitlinger u. v. Urbanitzky l. c. und Moulton u. Spottiswoode (Proc. Roy. Soc. **29**, 21, 1879; Phil. Trans. **1**, 561, 1879; **2**, 165, 1880) und Hittorf (Wied. Ann. **7**, 566, 1879).

mit grünem Schimmer zu bedecken, zeigte sich das grüne Licht jetzt in einer Reihe feiner, sehr heller Streifen concentrirt, deren Richtung senkrecht ist zur Richtung der Entladung. . . .

»Erzeugt man durch besondere Vorrichtungen Kathodenlicht, das inmitten einer Schichtsäule von einem festen Körper seinen Ursprung nimmt, während die Strahlen desselben sich nach den Wänden der Röhre ausbreiten, so bildet sich an der Wand unter dem Einfluss der negativen Strahlen, anstatt einer gleichmäßig erleuchteten continuirlichen Fläche, ein System prachtvoller grüner feiner Ringe, die senkrecht zur Entladungsrichtung der Schichten in ganz denselben Zwischenräumen auf einander folgen, wie die Schichten, und falls diese die bekannte hüpfende Bewegung zeigen, in ganz demselben Tempo an der Glaswand auf und nieder oscilliren. Jeder einzelnen Schicht entspricht ein einzelner solcher Ring*).«

Wird bei Versuchen in evacuirten Gefäßen auf der Außenseite eine kleine Belegung angebracht, die mit der einen oder anderen Elektrode in Verbindung steht, so treten Modifikationen der Lichterscheinungen ein, ähnlich wie die in Fig. 508 und 509 dargestellten.

»Die Ablenkung ist im Allgemeinen derart wie bei Ableitung zur Erde, und zwar stärker, wenn durch die Eigenelektrisirung der Belegung die Bindung der Elektricität (das Gefäß als Vacuumflasche betrachtet) begünstigt wird, schwächer im umgekehrten Falle.«

Wird einem Funken in freier Luft seitlich eine Spitze genähert, so geht der negative Stiel direkt gegen die Spitze, während die Hauptentladung in diesen Stiel einmündet, sodass eine Einbiegung gegen die Spitze zu entsteht (Fig. 510). Auch die Funkenstiele der positiven Elektrode zeigen zuweilen ein ähnliches Verhalten.

Fig. 510.

Righi (1881) beobachtete, dass, wenn zwischen einer Kugel und einer Platte Funken übergehen und eine zweite kugelförmige Elektrode, welche mit der ersten in Verbindung steht, dem Funken genähert wird, von ihr ein Funke nicht direkt zur Platte, sondern auf den anderen Funken überschlägt.

XII. Einfluss magnetischer Körper.

Eigene Versuche, welche ich nach dieser Richtung unternahm, ergaben Folgendes: Wird ein Gefäß, wie das in den Figg. 511 oben (S. 318) gezeichnete, dessen Boden aus einer Kupferplatte besteht, auf die Pole

*) Diese Schatten der positiven Schichtung haben auch Spottiswoode und Moulton (Proc. Roy. Soc. Lond. **32**, 385, 1881) beobachtet.

eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten aufgesetzt und die Entladung bei verschiedenen Gasdichten untersucht, so erfolgt bei Drucken über 20 mm keine merkliche Ablenkung. Dann beginnt sich der Lichtstreif nach einer Seite zu krümmen, wobei die Stelle, an der sich positives und negatives Büschellicht zusammensetzen, am meisten abgelenkt erscheint. Gleichzeitig tritt eine seitliche Contraktion der Lichtmasse ein, und bei großer Verdünnung (1 mm) erscheint die Entladung als papierdünne, von zwei Bogenlinien begrenzte Lichtfläche, wie dies Fig. 511 links oben zeigt.



Fig. 511.

Werden die Pole gewechselt, sodass die Spitze negativ, die Platte positiv ist, so geht das positive Büschellicht von sämmtlichen Punkten eines Halbkreises aus und bildet ein Gewölbe, dessen vertikale Grenzfläche das in die Richtung der magnetischen Kraftlinien gelagerte negative Glimmlicht bildet (Fig. 511, rechts oben). Speziell gilt diese Regel für die Streifenentladung. (Fig. 511 rechts unten zeigt den Glimmlichtbogen für ein kugelförmiges Gefäß (Anode oben, unsichtbar).)

Im Falle der Glimmentladung erstreckt sich der Glimmlichtbogen nicht bis zur Platte, sondern nur auf geringe Entfernung von der Kathode, während sich das Gewölbe von Büschellicht zu einem Streifen zusammenzieht, dessen Ebene auf der Fläche des Glimmlichtbogens senkrecht steht. (Die Figur 511 links unten zeigt diese Erscheinung (perspektivisch) für ein kugelförmiges Gefäß (Anode oben am höchsten Punkte).)

Büschelentladung verhält sich ähnlich wie Streifenentladung, nur ist wie bei der Glimmentladung ein Bogen Büschellichtes bevorzugt.

Die Funkenentladung erleidet entweder keine Ablenkung oder folgt der Umgrenzung des Büschellichtgewölbes, und zwar vom Ende der Kathode ausgehend, zunächst längs der inneren Begrenzung des Glimmlichtbogens, dann längs der äußeren Grenze der Basis des Gewölbes fortschreitend.

Nach den bekannten Untersuchungen Plücker's erfolgt die Ablenkung des Büschellichtes ähnlich wie diejenige eines biegsamen Stromleiters, die des negativen Glimmlichtes nach Art eines paramagnetischen Pulvers.

Schon Hittorf (1869) erkannte indess, dass die Wirkung auf das negative Glimmlicht etwas complicirter ist.

Fällt nämlich die Richtung eines Kathodenstrahles an einer Stelle mit einer magnetischen Kraftlinie zusammen, so verläuft er von hier an

überhaupt in dieser magnetischen Curve. Ist solche Coincidenz indess nicht vorhanden, so nimmt er Spiral- oder Ringform an, ähnlich wie ein an einem Ende befestigter, am andern freier, biegsamer Stromleiter*).

Goldstein (1876 und 1886) schreibt:

»Ich habe gefunden, dass dieses positive Licht sich unter dem Einflusse des Magneten ganz ebenso verhält wie das negative; es ist sogar eine geringere magnetische Kraft erforderlich, um das positive Licht in die magnetischen Curven überzuführen.

»Die wesentliche Bedingung für die Beobachtung ist, den Entladungsgefäßen eine Gestalt und Lage in Bezug auf den Magneten zu geben, bei welcher die die innere Röhrenwand berührenden magnetischen Kraftlinien stärker gekrümmt sind, als die Wandung des Gefäßes in der Durchschnittslinie mit der Ebene der betreffenden magnetischen Curve, oder wobei die Curven des magnetisirten Lichts überhaupt in den freien Raum des Gefäßes fallen können.

»Nur die unmittelbare Umgebung der Anode scheint unter dem Einfluss des Magneten noch durch eine eigenthümliche Erscheinung ausgezeichnet zu sein. Während der Magnet an der Kathode zur Bildung der von Plücker entdeckten axial gelagerten Fläche Anlass giebt, ruft er in sehr stark verdünntem Gase an der äquatorial gestellten Anode eine äquatorial gerichtete Fläche hervor. Für eine Elektrode der gewöhnlichen Form ist sie von ovalem Umrisse und besteht aus drei Theilen: einem nahe elliptischen, absolut lichtlosen, die Elektrode unmittelbar umgebenden Raum und aus zwei nach außen diesen umschließenden, in einander gelagerten, schraubenförmig zierlich gewundenen Lichtcurven.

»Bei axialer Lage der Anode zeigt dieselbe sich von einem Lichtcylinder umhüllt, den ebenfalls ein dunkler Raum von der metallischen Oberfläche trennt.

»Die Form, welche das elektrische Licht der gesammten Entladung unter dem Einflusse des Magneten annimmt, erscheint abhängig von der Menge der auf einmal übergehenden Elektricität. . . .

»An den Kanalstrahlen konnte ich selbst mittelst des größten (von sechs Bunsen gespeisten) Elektromagneten des hiesigen physikalischen Instituts nicht die geringste wahrnehmbare Richtungsänderung oder Deformation hervorbringen.«

Auch Lamprecht (1886) weist nach, dass Plücker's Ansicht über das magnetische Verhalten von Entladungen nicht zutreffend sein kann.

Vermuthlich beruht die Ablenkung der Entladung durch magnetische Kräfte auf Ablenkung der positiv elektrisirten Luft, welche den

*) Hittorf (Pogg. Ann. **136**, 213, 1869), Stokes (Proc. Roy. Soc. 1876; Phil. Mag. (5) **2**, 389, 1876). Siehe im Uebrigen die Literatur in G. Wiedemann, Elektricität. **4**, (1) p. 552 u. ff.

elektrodynamischen Gesetzen folgt bis zur magnetischen Kraftlinie durch die Kathode, da hier die Distanz von der Kathode die geringste ist. Die Ablenkung der negativ elektrisirten Luft kommt nicht in Betracht, da bei den Verdünnungen, bei welchen Ablenkung durch magnetische Kräfte möglich ist, gewöhnlich nur Streifenentladung auftritt. Gelingt es Büschelentladung zu erhalten, so beobachtet man eine analoge (paramagnetische) Ablenkung des positiven Glimmlichts.

Dass bei höheren Gasdichten die Ablenkung verschwindet, würde sich durch die verminderte Weglänge der Moleküle erklären lassen.

Braun (1878) wies indess nach, dass eine den Strom leitende Flamme von einem Magneten nicht beeinflusst wird. Wenn man also diese Leitung als convektive auffasst, so erscheint es unwahrscheinlich, dass eine Einwirkung auf die elektrisirte Luft stattfindet.

Boltzmann (1887) findet (ebenso wie auch Hertz (1883), eine Analogie zwischen der Wirkung des Magnetismus auf Gasentladungen und dem Hall'schen Phänomen.

»Würde man also diese Wirkung mit dem von Hall (1880) entdeckten Phänomen vergleichen, so würde sich die Luft wie Wismuth oder Gold verhalten.«

XIII. Einfluss der Natur des Gases.

Ueber die Ausdehnung der Glimmentladung durch Anwendung verschiedenartiger Gase liegen nur wenige Beobachtungen vor.

Röntgen hat durch Bestimmung der Ausdehnung der Kundt'schen Staubfigur indirekt einige Messungen ausgeführt.

Die Büschel sind in Wasserstoff relativ lang, in Sauerstoff kurz, in Leuchtgas und Chlorwasserstoff überhaupt schwer zu erhalten u. s. w.

W. Holtz bemerkt über den Einfluss von Leuchtgas:

»Hält man die Oeffnung eines Gasschlauches unter eine der gewöhnlichen Elektroden (der Influenzmaschine), während die andere abgeleitet ist, so prägt sich schon bei Tage in der Veränderung des Tones, welchen der einseitige Büschel erzeugt, der Einfluss des Gasflusses aus. Der Ton des positiven Büschels wird durch den Gasfluss erhöht, während sich umgekehrt derjenige des negativen vertieft. Der Gasfluss begünstigt also die Ausströmung der positiven und hemmt diejenige der negativen Elektricität. Da derjenige Büschel aber, welcher seltener entsteht, mit größerer Intensität erfolgen und dem entsprechend in größerer Länge erscheinen muss, so lässt sich hieraus schon schließen, dass der positive Büschel eine Verkürzung, der negative eine Verlängerung erfahren wird....

»Man ersetze die linke Entladungsstange durch eine einfache Messingröhre, an deren äußerem Ende der Gasschlauch befestigt wird. Auf

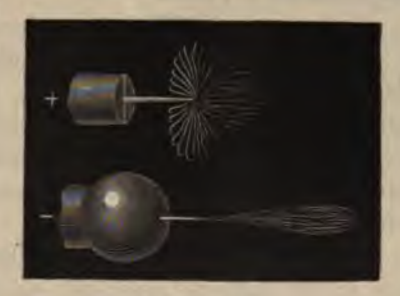
das innere Ende kann eine Kugel geschoben werden, welche eine feine, etwa 1 mm weite Oeffnung hat. Statt der Kugel aber kann man auch einen Blechstreifen hineinschieben, welcher äußerlich zugespitzt oder noch besser mit einer Nadel ausgerüstet ist. Der Kugel oder der Nadelspitze, als der einen Elektrode, stellt man am besten eine größere Kugel oder eine Hohlscheibe gegenüber.

»Wählen wir zunächst die Nadelspitze und schließen den Gasfluss ab, so wird sich bei positiver Ausstrahlung für gewöhnlich ein feiner schlanker Büschel repräsentiren, der sich sofort verkürzt, seinen Stiel verliert und tellerartig wird, wenn wir Gas zufließen lassen. Weniger charakteristisch fällt bei Anwendung einer Nadel das Verhalten des negativen Büschels aus. Anders bei Anwendung der Kugel. Hier ist



bei Gasabschluss

Fig. 512.



bei Gaszufluss

Fig. 513.

der negative Büschel gerade derjenige, welcher sich am meisten modificirt. Bei Gasabschluss ist es ein kleiner kaum 8 mm langer Kegel, bei Gaszufluss ein schlanker Büschel mit deutlich ausgeprägtem Stiel. . . . (Fig. 512 und 513.)

»Machen wir die Kugel zur positiven Elektrode, so können wir leicht durch Vergrösserung oder Verkleinerung des Abstandes beider Elektroden bewirken, dass an jener keine Büschel-, sondern eine Glimmlichtbildung erfolgt. Lassen wir nun das Gas fließen, so tritt sofort die Büschelbildung wieder ein, und sie wird nie, wie wir auch die Elektroden stellen, durch ein Glimmen unterbrochen werden. Wir beobachten ferner, dass der Stiel des positiven Büschels niemals dem Centrum der vorderen Kugelfläche, sondern einer mehr seitlichen Stelle entspringt, weil die Elektricität der rotirenden Scheibe eine starke Abstoßung auf denselben übt. Lassen wir aber das Gas fließen, so überwiegt der begünstigende Einfluss desselben jene Abstoßung so sehr, dass der Stiel des Büschels genau der centralen Oeffnung zu entspringen scheint.«

Bei Streifenentladung wurde ebenfalls nachgewiesen, dass der Grenzwerth des Potentialgefälles verschieden ist nach der Natur des

Mediums, z. B. größer für Gas als Luft, größer für dichte als dünne Luft, größer für Sauerstoff als Wasserstoff*).

Auch auf die Ausbildung der Schichtung scheint die Natur des Gases, vielleicht indirekt durch Aenderung der Entladungsintensität von Einfluss zu sein.

Die ersten Beobachtungen darüber machte Abria (1843). Grove (1852) beobachtete die Schichtung in phosphordampfhaltiger Luft, Quet (1852) bei Anwesenheit von Terpentinöl-, Chlorzinn-, Alkohol- oder Holzgeistdampf.

Faye (1861) untersuchte die Entladung des Induktoriums im Dampf von Natrium, Zink, Antimon, Quecksilber, Cadmium, Arsen und Schwefel. Sie zeigte sich im Allgemeinen schön geschichtet und mit der dem Gase entsprechenden Farbe.

Schuster (1884) hatte gefunden, dass die elektrische Entladung in Quecksilberdampf ohne Glimmlicht, dunkeln Raum und Schichtung geschieht**). Stenger vermuthet, dass dies für Metalldämpfe allgemein gelte und dass hierdurch auch die Abwesenheit des Glimmlichtes bei der Bogenentladung bedingt sei. Selbst bei 3 cm langem Bogen füllte stets eine ungeschichtete zusammenhängende Lichtmasse den Raum zwischen beiden Elektroden aus.

H. Hertz (1883) isolirte ein Bündel Kathodenstrahlen in der Weise, dass er die Kathode innerhalb eines als Anode dienenden Metallgefäßes anbrachte, dessen Oeffnung durch ein sehr feinmaschiges Drahtnetz verschlossen war. Das durch die Maschen des Drahtnetzes austretende Bündel Kathodenstrahlen pflanzte sich axial in einem Glasgefäße (Rohr) fort und erregte auf der entgegenstehenden Wand Phosphorescenz.

»Es befand sich nun in dem Rohr an dem phosphorescirenden Ende ein Quecksilbertropfen. Wurde durch das Erhitzen des Rohres an dieser Stelle das Quecksilber verdampft und dadurch ein Gas von größerer Dichte daselbst erzeugt, so füllte sich das Ende des Rohres mit rosaweißem Licht, welches das Quecksilberspectrum zeigte. Die grüne Phosphorescenz des Glases erblasste dabei und hörte ganz auf, wenn die durchstrahlte Schicht von Quecksilberdampf eine gewisse Dicke erreichte. Wurde durch den Magnet den Kathodenstrahlen ein Weg gewiesen, bei welchem sie nicht den Dampf zu durchsetzen hatten, so hörte der letztere auf zu leuchten und es erschien dafür die Stelle der seitlichen Glaswand, auf welche nun die Strahlen fielen, in grünem Phosphorescenzlicht.«

---

*) G. Wiedemann und R. Rühlmann, Ber. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. 1871, 20. Oct., und Röntgen, Gött. Nachr. p. 390, 1878.

**) Vergl. auch S. 308.

Vermuthlich beruht diese Erscheinung zum Theil auf dem Verlust der Phosphorescenzfähigkeit der Glaswand in Folge der Erhitzung.

Warburg (1887) kommt zu dem Schlusse:

»Es scheint nach den gemachten Erfahrungen gestattet, die Frage aufzuwerfen: ob das große Kathodengefälle in einem absolut reinen Gase überhaupt vorhanden ist? Auf diese Frage führt die Thatsache, dass das Kathodengefälle in Stickstoff, je nachdem derselbe durch diese oder jene fremde Beimengungen verunreinigt ist, um 50 Procent seines Werthes variiren kann und die Bemerkung, dass bei allen bis jetzt über das Kathodengefälle gemachten Beobachtungen die verwandten Gase nicht chemisch rein waren, wie aus den angebbaren Quellen der Verunreinigung und aus der spektroskopischen Beobachtung hervorgeht.

»Es hat sich weiter das Kathodengefälle in Wasserstoff bei allen untersuchten Kathoden um so kleiner ergeben, je reiner das angewandte Gas war, und je mehr die Elektroden von fremden occludirten Gasen befreit wurden. Für Magnesium und Aluminium wurde so das Kathodengefälle bezüglich auf 170 und 190 Volts hinabgedrückt und es wurden bei verschiedenen Drahtstücken und verschiedenen Füllungen durch fortgesetzte Reinigung des Gases immer Werthe erhalten, welche den genannten nahe lagen.

»Es scheint nun sehr fraglich, ob diese Werthe sich denen nähern, welche reinem Wasserstoff zukommen. Stickstoff, in einem Glasrohr ohne Trockenmittel aufbewahrt, nimmt von den Glaswänden Wasserdampf auf und durch diese Quelle der Verunreinigung wird das Kathodengefälle nach einigen Tagen auf einen Monate hindurch constant bleibenden Werth gebracht, welcher schwach feuchtem Stickstoff entspricht und bei verschiedenen Elektroden desselben Materials und in verschiedenen Röhren sehr nahe gleich gefunden wird.«

Funkenentladung. — Nach Warren de la Rue und H. Müller sind die Entladungsfunken einer großen galvanischen Batterie der Reihe nach größer in Kohlensäure, Sauerstoff, Luft, Stickstoff und Wasserstoff.

Lässt man nach Hempel Untersalpetersäure (Stickoxyd) zwischen den Conduktoren einer Elektrisirmaschine, zwischen welchen Funken überschlagen, aufsteigen, so hören die Entladungen alsbald auf, sie treten von Neuem ein, sobald die Untersalpetersäuredämpfe wieder entfernt werden.

Geht der Funke bei mikroskopischer Elektrodendistanz in Kohlensäure über, so erscheint die Funkenbahn in der Mitte verhältnismäßig dunkel, nur an den Elektroden zeigen sich unregelmäßig gebogene spitz zulaufende Funkenstumpfe (Fig. 514).

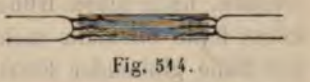


Fig. 514.

Der Lichtbogen wird in Metalldämpfen bedeutend länger, somit auch

dann, wenn die leichter zu verdampfende Elektrode Anode ist und sich über der Kathode befindet, also heißer wird. So entsteht leicht ein langer Bogen zwischen einer positiven Elektrode von Silber und einer negativen von Kohle, indess nicht umgekehrt.

Wird nach Luggin (1887) als positive Elektrode ein Kohlenstift, als negative eine rotirende Kohlenscheibe verwendet, so erlischt der Lichtbogen schon bei stärkeren Strömen, als bei umgekehrter Zuleitung der Elektricität. Da nun der Bogen nur durch die heiße Elektrode, also die stiftförmige, unterhalten werden kann, so ist daraus zu schließen, dass derselbe von der negativen Elektrode seinen Ausgang nimmt.

XIV. Einfluss der Temperatur.

Bereits Faye (1860) hatte gefunden, dass in der Nähe eines als Elektrode dienenden glühenden Platinblechs ein dunkler Raum entsteht.

Wesendonck (1887) erzeugte die Büschelentladungen an einer durch einen galvanischen Strom im Glühen erhaltenen Oese aus Platindraht. Ich entnehme seiner Abhandlung die folgende Stelle:

»Lässt man nun, wenn sich ein schöner Büschel an der Platinöse als Anode ausgebildet, auf die früher angegebene Weise*) das Platin erglühen, so ändert sich sofort die Lichterscheinung in recht auffallender Weise. Der Stiel wird länger, das ganze Büschel zieht sich von den Seiten her stark zusammen, indem die Divergenz der Verzweigungen erheblich abnimmt. Oft theilt sich dabei der Büschel in mehrere Theile, indem nunmehr die Entladung von verschiedenen Stellen des heißen Drahtes ausgeht, und nicht von einer einzigen, wie beim kalten Drahte. Ist bei letzterem schon ein mehrstieliger Büschel vorhanden, so verstärken sich die Nebenstiele beim Glühen, auch treten wohl neue hinzu. Die Länge der gesammten Erscheinung nimmt dabei aber keineswegs ab, wohl aber ist die Funkenbildung sehr erschwert. Fast immer treten Funken, nur bei viel kleinerem Abstande, als bei kaltem Drahte auf. Ist die Platinöse mit negativer Elektricität geladen, so bleibt der kleine Lichtpinsel bestehen; aber vor ihm bemerkt man einen röthlich gelben, etwa 1 cm langen Strahl, der nur schwache Divergenz zeigt, und in den bei weitem meisten Fällen erscheint wieder die Funkenlänge durch das Glühen ceteris paribus reducirt.«

Aehnliche Beobachtungen, welche bereits auf Seite 239 erwähnt wurden, hatte schon früher Hittorf bei Streifenentladung gemacht. Ich selbst hatte ebenfalls mehrfach Gelegenheit, das Erblassen des Lichtes in der Nähe glühender Elektroden zu beobachten.

Hittorf (1883) konnte dadurch, dass er eine Elektrode stark erhitzte, halbe Funken erhalten, d. h. Entladungen, die an der kalten

*) Mittelst einer isolirten galvanischen Batterie.

Elektrode das Aussehen von Funken hatten, an der heißen dagegen völlig lichtlos, convektiv verliefen, analog wie man in leitenden Flüssigkeiten Funken erhalten kann, die büschelartig in der Flüssigkeit enden, woselbst dann die Entladung in elektrolytische Leitung übergeht.

Nach Herwig (1876) gehen bei der Funkenentladung größere Elektricitätsmengen über, wenn die negative, als wenn die positive Elektrode glüht, in beiden Fällen aber erscheint dieselbe größer als ohne Erwärmung.

Charles Cross und Shepard (1886) fanden die elektromotorische Gegenkraft des Lichtbogens = 39 Volts bei ruhigem Brennen. Wurde die Temperatur der positiven Kohle durch Einschließen in einen feuerfesten Thonmantel und durch Anbringen eines die Luftströmungen abhaltenden Schirmes an der Kathode gesteigert, so wuchs die Gegenkraft auf 46,9 Volts. Wurde umgekehrt die obere positive Kohle durch einen von Wasser durchflossenen Hohlcylinder aus Messing gekühlt, so sank die Kraft auf 5,6 Volts.

Während für einen ruhig brennenden Bogen die Gegenkraft 39 Volts betrug, wurde sie beim zischenden nur = 15 Volts gefunden. (Die Zahlen wurden übrigens nicht durch direkte Messung erhalten, sondern aus dem Widerstande berechnet unter der Annahme, dass in der Formel $r = a + bl$ a einer elektromotorischen Kraft entspreche.)

Durch eingehende Versuche zeigt auch Lecher (1888), dass die sogenannte elektromotorische Gegenkraft des Lichtbogens mit steigender Temperatur der Elektroden zunimmt. Dickere Elektroden, welche sich weniger stark erwärmen, zeigen deshalb ein kleineres a.

XV. Einfluss von Strömungen im Gase.

Wird senkrecht auf die Bahn der Entladung ein Luftstrom gerichtet, so erfolgt meist eine partielle Ablenkung derselben. Diese Ablenkungen zeigen mit den magnetischen insofern eine Aehnlichkeit, als die Funkenentladung entweder gar nicht abgelenkt wird oder der Bahn einer mit ihr alternirenden anderen Entladungsart folgt.

In Kürze lässt sich dieses Verhalten der Elektricität gegen Strömungen wohl in folgender Weise zusammenfassen:

»Bewegung der Luft wirkt derart, als ob die Entladung nicht direkt zwischen den Elektroden erfolgte, sondern zwischen diesen und Luftschichten, die durch die Strömung fortgeführt werden.«

Die **Glimmentladung** soll nach Faraday durch Blasen befördert werden. Diese Beobachtung stimmt nicht gut mit den meinen überein, welchen zufolge die Glimmentladung gerade die für Luftströmungen unempfindlichste ist. Man beobachtet allerdings ein theilweises Erlöschen

des Glimmlichtes, wenn man demselben entgegenbläst, eine vollständige Entwickelung, wenn der Luftstrom von der entgegengesetzten Seite ausgeht, allein dieses Erlöschen ist nichts anderes, als der bereits auf Seite 309 erwähnte Schatten des blasenden Instrumentes, der ebenso zu Stande kommt, wenn der Luftstrom ganz unterbrochen wird.

Befestigt man senkrecht über einer mit Lycopodium bestreuten Metallplatte eine isolirte Spitze und erzeugt zwischen derselben und der Platte durch ein geeignetes Gebläse einen horizontalen Luftstrom, so erscheint die beim Berühren der Spitze mit dem Knopf einer Leydener Flasche auf der Platte erzeugte Kundt'sche Staubfigur in der Mitte in

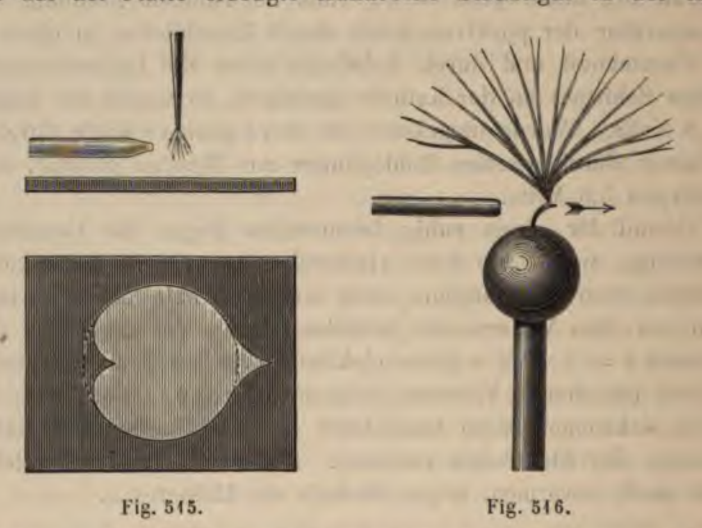


Fig. 515. Fig. 516.

der Richtung des Luftstromes beträchtlich abgelenkt, also nicht mehr kreisrund, sondern herzförmig verzerrt (Fig. 515).

Büschelentladung. — Bläst man an verschiedenen Stellen senkrecht zur Axe des Büschels, so wird diejenige, wo Aeste und Stiel zusammentreffen, am meisten abgelenkt (Fig. 516). Vermuthlich ist sie die heißeste, denn die Ablenkung der Entladung durch Luftströme beruht, wie aus den bekannten Experimenten über Induktionsfunken hervorgeht, darauf, dass die Entladung am leichtesten durch die in Folge der vorhergehenden Entladung erwärmte, nun aber etwas verschobene Luftmasse hindurchgeht.

An einer sehr spitzen Anode schrumpft der positive Büschel auf eine kleine Lichtfahne zusammen. Diese kleine Lichtfahne ist gegen Blasen so empfindlich, dass sie sich schon beim leisesten Luftzug dreht. Ueberhaupt ist der Einfluss eines Luftstroms auf einen Büschel um so größer, je kleiner seine Dimensionen sind.

Die **Streifenentladung** wird durch Blasen namentlich bei geringer

Elektrodendistanz ziemlich leicht abgelenkt, ja selbst die gleichzeitige (d. h. rasch damit alternirende) Ausbildung eines negativen Lichtpinsels vermag durch den hervorgebrachten elektrischen Wind die Streifenentladung zur Seite zu treiben (Fig. 517), ebenso ein Lichtpinsel, welcher sich auf einer seitlich genäherten Spitze ausbildet. Ist diese Spitze näher bei der negativen Elektrode, so verzweigt sich die Entladung (Fig. 518—520), wobei der Zweig um so mehr gegen die Hauptbahn geneigt ist, je weiter man die Spitze von der negativen Elektrode entfernt. Die Vereinigungsstelle war häufig etwas heller, doch schien der Zweig vom Hauptstreifen durch eine etwas dunklere Schicht getrennt zu sein.

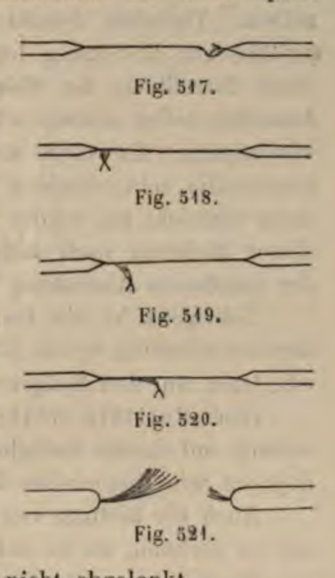


Fig. 517.

Fig. 518.

Fig. 519.

Fig. 520.

Fig. 521.

Bläst man seitlich gegen die **Funkenentladung**, so wird sie ebenso wie die Streifen- und Büschelentladung abgelenkt, indess weit weniger stark. Die Ablenkung ist ferner an den einzelnen Theilen des Funkens verschieden groß, nämlich um so beträchtlicher, je näher sich dieselbe bei der positiven Elektrode befindet, dagegen wird der kurze von dieser ausgehende Stiel nicht abgelenkt.

Durch einen Leuchtgasstrom wird die Ausbiegung beträchtlich größer, ebenso wie auch beim Büschel. Trifft aber der Leuchtgasstrom den Funken an der Stelle, wo die negative Intermittenz entstehen würde, so wird derselbe dort ganz unterbrochen und besteht nun aus zwei getrennten Theilen, einem größern an der positiven und einem kleinern an der negativen Elektrode (Taf. VI Fig. a α, β, γ). Selbstverständlich zeigt der durch das Leuchtgas schlagende Theil des Funkens eine andere Färbung, entweder grünlich oder röthlich.

Lässt man seitlich einen Gasstrom gegen einen in Leuchtgas übergehenden Funken eintreten, so wird derselbe abgelenkt und bricht da auseinander, wo sich seine beiden Theile vereinigen (Fig. 521).

XVI. Chemische Wirkungen der Entladung.

Dass bei zusammengesetzten Gasen durch die Entladung eine Zersetzung eintritt, ist wenigstens für die Funkenentladung, wo man die Erscheinung als Dissociation in Folge der hohen Temperatur betrachtete, längst bekannt. Ich habe versucht, dieselbe auch bei anderen Entladungsarten nachzuweisen und zwar hauptsächlich bei gesättigten Dämpfen, da hier eine Trennung der (gasförmigen) Zersetzungsprodukte von

den Dämpfen unschwer zu ermöglichen ist. Es ergab sich in der That, dass die zusammengesetzten Dämpfe durch die leuchtende Entladung bei jeder Entladungsart außerordentlich rasch zersetzt werden, sodass dieser Umstand nicht als ein die Entladung begleitendes Phänomen erscheint, sondern als das eigentliche Wesen derselben. Vielleicht beruht das Erfordernis eines bestimmten Potentialgefälles zur Erzeugung leuchtender Entladung auf der Nothwendigkeit einer Zerreißung der Moleküle durch elektrische Kräfte, während das Leuchten selbst erzeugt wird durch den chemischen Prozess der Wiedervereinigung. Es würde dann Entladung und Leuchten überhaupt nicht gleichzeitig sein, sondern das Leuchten später erfolgen und die Entladung vielleicht um relativ erhebliches überdauern. Da die Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen sind, begnüge ich mich mit der gegebenen Andeutung*).

Uebrigens ist ein Fall chemischer Umwandlung durch Glimm- und Büschelentladung schon längst allgemein bekannt, nämlich die Bildung von Ozon an den Saugerspitzen von Elektrisir- und Influenzmaschinen.

Nach Politzin (1878) wirken dunkle Entladungen ähnlich wie Erhitzung auf dunkle Rothgluth und rasche Abkühlung, Funkenentladungen dagegen wie Dissociation bei Weißgluth.

Auch die Bildung von Ozon durch das sogenannte Effluvium ist hierher zu rechnen, da es sich hierbei nicht um eigentliche Funken, sondern um Büschel- oder Streifenentladungen zwischen Glaselektroden handelt. Fig. 522 zeigt die von Werner Siemens (1857) angegebene Ozonröhre. In den Deckel des Standcylinders AA ist eine unten geschlossene Glasröhre eingesetzt, die im Innern eine zweite ähnliche, bei cc angelöthete Röhre enthält, welche, ebenso wie auch der Standcylinder, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt wird. Zwei Platinelektroden gestatten den beiden Schwefelsäuremassen entgegengesetzte Elektricitäten mittelst eines Induktionsapparates zuzuführen. Durch den Zwischenraum zwischen beiden Röhren lässt man Sauerstoff strömen, welcher durch a ein-, durch b austritt oder umgekehrt. Die Luft bildet hierbei einen Theil des aus den beiden Schwefelsäuremengen gebildeten Condensators, welcher sich abwechselnd im einen und im entgegengesetzten Sinne ladet, wobei dann, wenn die Potentialdifferenz genügend groß ist, fast lichtlose Glimmentladungen zwischen den Glaswänden eintreten, welche man häufig als elektrisches Effluvium zu bezeichnen pflegt.

Kohlensäure zerfällt durch das Effluvium in Kohlenoxyd und Sauerstoff ($^3/_4$ Ozon), Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff**).

---

*) Siehe auch Warburg, Wiedem. Ann. **31**, 593, 1887.

**) Ein Gemenge von Wasserstoff uud Sauerstoff wird durch das Effluvium nicht zur Explosion oder langsamen Verbindung gebracht.

Acetylen giebt eine flüssige und feste Substanz; Phosphorwasserstoff giebt festen Phosphorwasserstoff und selbstentzündlichen; Methylwasserstoff giebt Grubengas, Wasserstoff und zugleich eine Säure; Stickoxydul

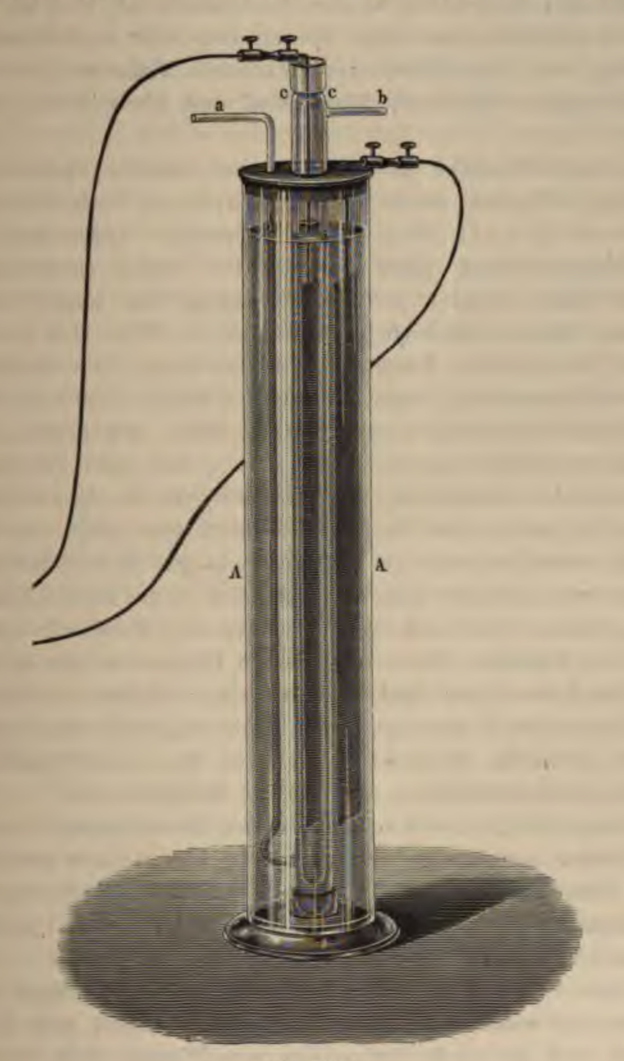


Fig. 522.

zerfällt in Stickstoff und Sauerstoff; Stickoxyd in Stickoxydul, Stickstoff und Sauerstoff etc.

Ein Gemisch von Kohlensäure und Grubengas liefert eine zähe Flüssigkeit· Stickstoff vereinigt sich theilweise mit Ammoniak; Kohlenoxyd und Wasserstoff liefern eine feste Verbindung; Kohlenoxyd und Grubengas

ein Harz; Stickstoff und Wasserdampf salpetrigsaures Ammoniak u. s. w. Dextrin, Benzol, Natrium etc. absorbiren unter Einfluss des Effluviums Stickstoff, mit welchem sie sich chemisch verbinden. Wasserstoff bildet mit Benzol und Terpentinöl harzige Verbindungen*) u. s. w.

Merkwürdig ist, dass schon Spuren von Chlor ausreichend sind, um die Bildung von Ozon durch das elektrische Effluvium zu verhindern, während dagegen Stickstoff, Wasserstoff und Fluorsilicium günstig einwirken.

Eine eigenthümliche Erscheinung, bei welcher vielleicht ebenfalls Ozonbildung mitspielt, wurde von Lord Rayleigh beobachtet und später durch Frank Newall (1885) näher untersucht. Leitet man zwei horizontale Wasserstrahlen unter sehr spitzem Winkel zusammen, so tritt nicht, wie man erwarten sollte, Vereinigung ein, sondern sie bleiben durch eine dünne Luftschicht getrennt, deren Dicke sich nach den auftretenden Newton'schen Ringen beurtheilen lässt. Die Strahlen fließen indess sofort zusammen, wenn sie mit den Polen einer hinreichend kräftigen galvanischen Batterie verbunden werden. Mit zunehmender elektromotorischer Kraft zeigt sich nicht etwa, wie man erwarten könnte, eine allmähliche Annäherung der Strahlen, da die Newton'schen Ringe hierbei völlig ungeändert bleiben, sondern erst wenn ein bestimmter Werth der elektromotorischen Kraft erreicht ist, tritt plötzliches Zusammenfließen ein, vielleicht dadurch, dass sich in der Luftschicht Ozon oder salpetrige Säure bildet und diese vom Wasser absorbirt wird.

Auf ein Zerfallen der Gase in hoher Temperatur hat man auch aus der Verschiedenheit der Spektra elektrischer Funken schließen wollen, doch werden diese Folgerungen noch nicht allgemein anerkannt**).

Sehr zahlreiche Beobachtungen liegen über die Dissociation durch eigentliche Funkenentladung vor. Einige Beispiele sind:

1) Salzsäure. — Sie wird nach den Beobachtungen von Deville im Eudiometer nur in sehr geringem Maße bis zu einer gewissen Grenze zersetzt. Eine Quantität von 312 ccm ging hierbei auf 290 ccm zusammen und enthielt 13 ccm Wasserstoff. Das Chlor wird vom Quecksilber des Eudiometers absorbirt.

2) Ammoniak wird bei mehrstündigem Durchschlagen von Funken im Eudiometer scheinbar vollständig zersetzt, indem sich das Volumen verdoppelt und das rückständige Gas vom Wasser nicht mehr absorbirt

---

*) Ueber diese chemischen Wirkungen des Effluviums siehe besonders Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 51, und schon früher Schönbein, ibid. (3) **67**, 371; ferner G. Wiedemann, Elektricität **4**, 2, pag. 822 u. ff.

) Näheres siehe darüber J. N. Lockyer (Proc. Roy. Soc. **28, 157, 1878, und Nature **19**, 197, 225, 1879, Ref. Beiblätter 1879, p. 88), H. Ebert (Wiedem. Ann. 1888, **33**, 155) und Wüllner (ibid. **34**, pag. 647).

wird. Läßt man aber nach Deville etwas Salzsäure hinzutreten, so bilden sich leichte Salmiaknebel und läßt man nun abermals mehrere Stunden lang die Funken hindurchschlagen, so wird alles Gas nach und nach in Salmiak umgewandelt. Ebenso wird auf diesem Wege ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Salzsäure in Salmiak verwandelt.

3) Schweflige Säure. — Durch die Funken des Induktionsapparates wird sehr leicht Zersetzung bewirkt, welche vollständig wird, wenn man das sich bildende Schwefelsäureanhydrid durch Chlorbaryumlösung continuirlich beseitigt, andernfalls erreicht die Zersetzung eine (allerdings schwankende) Grenze, wenn die Tension der SO_3 eine gewisse Höhe erreicht hat.

4) Kohlenoxyd. — Nach Deville wird dieses Gas durch Funken im Eudiometer nur in geringem Maße zersetzt, indess vollständig, wenn man über das Quecksilber Kalilauge bringt, welche alle gebildete Kohlensäure rasch absorbirt. Außerdem ist es nöthig, zeitweise durch Schütteln die dichte Rußablagerung an den Elektroden zu beseitigen.

5) Kohlensäure. — Deville beobachtete dass, nachdem die Funken eines Induktoriums 3×24 Stunden lang auf das Gas eingewirkt hatten, dasselbe aus 12,2 O, 24,0 CO und 63,8 CO_2 zusammengesetzt war, also wenigstens theilweise Zerlegung erfahren hatte. Wurde in das Eudiometer ein Stück Phosphor gebracht und zeitweise erwärmt, so dass der Sauerstoff absorbirt wurde, so war die Zersetzung bereits nach 24 Stunden vollständig d. h. es war nur noch CO vorhanden.

6) Jod und Brom. — J. J. Thomson (1887) konstatirte, dass auch Jod- und Bromdampf durch den elektrischen Funken zersetzt werden. Bei Jod wurde die Zersetzung nach Aufhören der Entladungen nur sehr langsam rückgängig.

Perrot (1858 und 1861) ließ Funken durch Wasserdampf zwischen zwei in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten überschlagen, während gleichzeitig der Dampf durch die Glasröhren ausströmte. Derselbe führte auf der einen Seite Wasserstoff, auf der anderen Sauerstoff mit sich, deren Mengen annähernd denjenigen in einem gleichzeitig eingeschalteten Voltameter entsprachen, so dass eine elektrolytische Zersetzung angenommen werden könnte*).

Erzeugt man den Lichtbogen zwischen einer Kohlenplatte als Kathode und einem aus der Legirung gefertigten Stift als Anode, so condensiren sich die Bestandtheile der Legirung nach de la Rive getrennt auf der Kohlenplatte; falls also die Legirung eine chemische Verbindung war, muss die Verdampfung mit einer Zersetzung verbunden gewesen sein.

*) Auch Dehérain und Maquenne (1881) haben Versuche über die Zersetzung des Wasserdampfs durch das elektrische Effluvium ausgeführt.

Beim Durchgang durch Sumpfgas erzeugt der elektrische Funke Acetylen und Wasserstoff (Berthelot 1863 und 1870), während sich gleichzeitig Kohle abscheidet. Oelbildendes Gas zerfällt in Kohle und Wasserstoff, schweflige Säure in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasserstoff. Antimonwasserstoff scheidet an der Kathode Antimon, an der Anode einen schmutzig gelben Anflug ab (Böttger 1863), Phosphorwasserstoff zerfällt in Phosphor und Wasserstoff, Cyan in Kohle und Stickstoff, Methylamin scheidet nadelförmige Krystalle von Cyanmethylammonium ab, ähnlich Trimethylamin und Aethylamin etc.

Lässt man den Funken bei mikroskopischer Elektrodendistanz durch Leuchtgas schlagen, so lagert sich auf beiden Elektroden Kohle ab, und zwar in bestimmter Zeit mehr an der positiven. Dort nimmt die Ablagerung die Form eines Stabes an, der sich in Folge der Schwankungen der Stromintensität knotenförmig ausbildet, an der negativen dagegen den eines massigen Ueberzuges. Die Farbe des Funkens (Taf. VI Fig. $f\alpha$) ist grün und in der Mitte zuweilen rosa. Häufig alternirt derselbe, wenn die Bedingungen günstig sind und das Gas verdünnt wird, mit der Streifenentladung (Taf. VI Fig. $f\beta$), welche wie gewöhnlich aus röthlichem positiven und bläulichem negativen Licht besteht.

Wird statt des Leuchtgases Luft eingelassen, so verschwindet der Kohlenüberzug der Elektroden rasch wieder, und zwar an derjenigen am schnellsten, welche als Kathode dient. Es scheint, dass durch diese Kohlenablagerung das Platin stark angegriffen wird, denn die vor dem Versuche fein zugespitzte Kathode zeigte sich nachher abgestumpft, wie abgeschnitten.

Quet (1858) machte darauf aufmerksam, dass beim Durchschlagen von Funken durch Leuchtgas nur an den Elektroden Kohle sich abscheidet, nicht aber längs der freien Funkenbahn.

In Gasgemengen, welche einer Verbrennung fähig sind, z. B. Luft und Benzoldampf, lässt sich eine die Elektrode umgebende Flamme beobachten. In diesem Falle beobachtete ich (1877) um die Elektroden, zwischen welchen Funken mit Lichthülle übergehen, eine grünliche Flamme von der Form, wie sie in Figur k Taf. VI dargestellt ist. Das Gas war in langsamer Bewegung begriffen, so dass der Flamme stets neue Nahrung zugeführt wurde.

Bekannt ist ferner, dass nicht jeder elektrische Funke im Stande ist, die Explosion eines entzündlichen Gasgemisches zu veranlassen, sondern [illegible] er hierzu eine gewisse Größe haben, ein gewisses Minimum von [illegible] erzeugen muss. Bei eigenen Versuchen über die Zündung von [illegible]hungen (Verhältnis ca. 1 : 9) beobachtete ich Folgendes: [illegible]s gewöhnlichen Elektrophors vermochten keine Zündung

zu bewirken, diejenigen einer Influenzmaschine ohne Leydener Flaschen erst bei Funkenlängen von über 5 mm. Wurde eine Flasche eingeschaltet, so erfolgte die Zündung bei einer Schlagweite, deren Größe durch die Capacität der Flasche bestimmt war. Bei der größten untersuchten Flasche (von circa 2000 qcm Belegung) erfolgte die Zündung bei Schlagweiten über $^1/_2$ mm. Kleinere Funken, wenn schon sehr hell leuchtend, veranlassten keine Explosion.

Um die Wirkung von Oeffnungsfunken schwachgespannter Ströme zu untersuchen, wurde der Strom einer Siemens'schen Dynamomaschine, unter Einschaltung des ganzen oben Seite 89 erwähnten Rheostaten, in sich geschlossen und nun von diesem Hauptstrome ein variabler Bruchtheil abgezweigt, indem man zwei Drähte, welche zum Explosionsapparat führten, in zwei, mehr oder weniger weit von einander abstehende Näpfe des Rheostaten einsenkte. Der Explosionsapparat war dabei ganz ebenso eingerichtet wie bei Untersuchung der Wirkung glühender Drähte (Seite 87), mit dem einzigen Unterschiede, dass die Drähte nicht von unten in den Cylinder eingeführt wurden, sondern durch den oberen Stopfen, und nicht in Klemmen endigten, sondern in kurze, stumpf abgeschnittene, sich gegenüberstehende Haken, welche sich unmittelbar berührten (Fig. 523). Wurden die aus dem Stopfen vorragenden Enden mit der Hand etwas zusammengedrückt, so entstand zwischen den hakenförmigen Enden ein Oeffnungsfunke. Durch wiederholtes Zusammendrücken und Freilassen der Enden konnten so rasch nach einander sehr viele solcher Funken erzeugt werden. Die Stromintensität wurde mittelst eines Siemens-schen Dynamometers bestimmt, so lange die Enden noch in Contakt waren. Um Oeffnungsfunken zwischen Kohlen zu erhalten, wurden diese passend zugefeilt und mittelst Platindraht an die Enden der Zuleitungsdrähte angebunden. Durch eine Klemme mit Regulirschraube war auch ermöglicht, sie dauernd in gleichem Abstande zu erhalten, so dass ein kleiner Lichtbogen erzeugt werden konnte.



Fig. 523.

Die Dicke der Drähte betrug circa 3 mm.

Bei Kupferdrähten erfolgte von einer Stromstärke von 18 Ampère an die Zündung mit Sicherheit, während eine Stromintensität von 15 Ampère noch ungefährlich war.

Bei Eisendraht schien die Zündung etwas leichter einzutreten als bei Kupfer. Es wurde ferner beobachtet, dass auch das Heißwerden der Drähte bei wiederholter Stromunterbrechung von Einfluss ist. Die Erhitzung der Drähte begünstigte die Zündung wesentlich, so dass schon eine Stromstärke von 8 Ampère gefährlich erscheint.

Bei Kohle erfolgte Zündung sehr viel schwieriger als bei Metallen, ja es konnte sogar ein Lichtbogen von circa 10 Ampère ohne Gefahr in dem explosiblen Gemisch unterhalten werden. Trat Zündung ein, so erfolgte sie nicht, wie bei den Oeffnungsfunken der Metalle, mit lautem Knall und unter Abwerfen des den Glascylinder verschließenden Stopfens, sondern ganz schwach, mit kaum hörbarem, leichtem Zischen. Die Ursache mochte wohl einerseits in der starken Absorption des Sauerstoffs durch die glühende Kohle zu suchen sein, andererseits in der durch die intensive Hitze bewirkten Verdünnung des Gases. Bei länger dauernden Versuchen stieg die Hitze so sehr, dass die den Cylinder schließenden Stopfen zu schmelzen begannen.

Das bekannte Nachleuchten mancher Geißler'schen Röhren mag zum Theil vielleicht auf langsamer Entladung der in die Glaswände eingedrungenen Elektricität beruhen.

Wird z. B. ein Rohr ohne Elektroden gegenüber den Conduktoren einer Influenzmaschine in paralleler Lage so nahe aufgestellt, dass die Funken an demselben entlang gleiten, alsdann entfernt und in ein dunkles Zimmer gebracht, so leuchtet es ähnlich, wie eine geladene Vacuumflasche, längere Zeit nach. Das Licht wird intensiver, wenn beide Enden berührt werden, schließlich wird diese Nachentladung immer stärker intermittirend und hört endlich ganz auf. (Vergl. Seite 255.)

Das eigentliche auffallende Nachleuchten dürfte indess stets durch eine chemische Veränderung des Gases in Folge des Durchgangs der Entladungen bedingt sein, welche allmählich wieder rückgängig wird und dabei phosphorescirendes Licht entwickelt, wie z. B. langsam verbrennender Phosphor, Schwefel, Paraffin*), Kalium und Natrium**).

Wild (1860) beobachtete das Nachleuchten in einem etwas Schwefel-

---

*) Radziszewski (1877) fand, dass Hydrobenzamid, Amarin und Lophin, sowie das Rohprodukt der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzil leuchten, wenn man sie mit alkoholischer Kalilauge unter gleichzeitigem Sauerstoffzutritt in Berührung bringt. Das stärkste Leuchtvermögen zeigte das Lophin. Auch Paraldehyd, Metaldehyd, Aldehydammoniak, Furfurin, Hydroanisamid, Anisidin, Hydrocinnamid, Hydrocuminamid, Formaldehyd und Traubenzucker leuchteten unter denselben Bedingungen. Phipson (1877) hatte schon früher ein Leuchten durch langsame Oxydation von Noctilucin (aus Leuchtkäfern und Skolopendern zu gewinnen) beobachtet. Perkin (1882) sah (ähnlich wie schon Davy, Döbereiner und Boutigny) blasse Flammen über erhitztem Aether (bei 200°) im Dunkeln, in welchen Papier nicht entzündet werden konnte. Aehnliches zeigten Wallrath, Olivenöl, Leinöl, weißes Wachs, Paraffin, Stearin, Oleïn und Aldehyd. H. C. Lewis (1885) fand einen krystallinischen Kalkstein, der beim Stoßen und Erhitzen stark roth phosphorescirte, beim Reiben und nach längerem Erhitzen weiß. Die Eigenschaft ging nach einigen Wiederholungen des Versuches verloren, war also vermuthlich durch eine oxydirbare Substanz bedingt.

) Baumhauer, Erdm. Journ. **102, 123, 1867.

kohlenstoff enthaltenden elektrischen Ei und glaubte es deshalb auf langsame Oxydation des Schwefels zurückführen zu können.

Das Leuchten erscheint sofort, wenn die Verbindung $N_2O_3 2SO_3$ möglichst wasserfrei in die Röhren eingeführt wird, ebenso beim Einbringen des in Phosphorescenzröhren in der Nähe der Kathode sich bildenden gelben pulvrigen Niederschlages.

Nach Morren zeigt sich das weiße Phosphorescenzlicht in den 40 Theile Luft, 60 Theile Sauerstoff und eine Spur Schwefelsäureanhydrid enthaltenden nachleuchtenden Geißler'schen Röhren nicht in der die Kathode enthaltenden Kugel, wohl aber sehr stark in der Nähe der Anode. Vielleicht lässt sich dies auf Temperaturverschiedenheiten zurückführen. Damit stimmt, dass nach Rieß (1860) das Licht in beiden Endkugeln eher verschwindet als in der Mitte.

Hierher gehören wohl auch die auf Seite 245 beschriebenen sekundären Lichterscheinungen.

Den sicheren Nachweis, dass das Nachleuchten in den besonders auffällig leuchtenden Röhren auf chemischen Wirkungen beruht, hat neuerdings Warburg (1884) dadurch erbracht, dass er während des Leuchtens an einem Ende Luft eintreten ließ. Die leuchtende Materie wurde gegen das andere Ende zurückgeschoben, d. h. verdichtet, ohne aber die Leuchtkraft zu verlieren.

11. Einwirkung des Lichtes auf Gase.

Die bekannteste Wirkung des Lichtes auf gasförmige Körper ist die Explosion einer Mischung von Chlor und Wasserstoff in gleichen Raumtheilen des sogenannten Chlorknallgases bei Belichtung durch direktes Sonnenlicht oder Magnesiumlicht. Durch diffuses Tageslicht und andere schwächere Lichtquellen wird eine langsame Verbrennung hervorgerufen, die insbesondere von Bunsen und Roscoe (1857) näher studirt wurde.

Neuerdings wurde die Erscheinung nochmals von E. Pringsheim (1887) untersucht, welcher zu folgenden Resultaten gelangt:

»1) Der von Bunsen und Roscoe versuchte Nachweis dafür, dass bei der photochemischen Verbindung des Chlorknallgases durch das Licht eine Arbeit geleistet wird, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet, ist nicht zutreffend. Vielmehr liegt der Beweis für jene Behauptung in der Thatsache, dass die Menge der gebildeten Salzsäure der Lichtintensität proportional ist.

2) Die erste sichtbare Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas besteht in einer plötzlich auftretenden und ebenso plötzlich wieder verschwindenden Volumenvermehrung des Gases, deren Größe der Intensität

des wirkenden Lichtes proportional, aber unabhängig ist vom Stande der Induktion und der Menge gebildeter Salzsäure.

3) Diese plötzliche Volumvermehrung wird hervorgebracht durch eine momentane Dissociation vorhandener Moleküle, die im Momente des chemischen Umsatzes vor sich geht.

4) Dabei wird zunächst noch keine Salzsäure gebildet, sondern eine Zwischensubstanz.

5) Die langsame Salzsäurebildung durch das Licht findet bei bloß feuchtem Chlorknallgas statt, trockenes Gas ist für nicht sehr intensives Licht unempfindlich.

6) Unter Einwirkung starker Lichtquellen oder großer Erwärmung explodirt getrocknetes Chlorknallgas ebenso wie feuchtes.

7) Das Zwischenprodukt, welches die photochemische Induktion hervorruft und dessen Annahme diese Erscheinung vollständig erklärt, entsteht höchst wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes.«

Nach Bunsen und Roscoe (1857) ist schon ein Zusatz von $^{6}/_{1000}$ Wasserstoff oder $^{5}/_{1000}$ Sauerstoff oder $^{10}/_{1000}$ Chlor ausreichend, um die Umwandlungsgeschwindigkeit von Chlorknallgas unter Einfluss des Lichtes auf 38 resp. 10 und 60 % zu reduciren.

Eine andere auffallende Wirkung des Lichtes auf Gase wurde von Tyndall (1869), insbesondere bei Amylnitrit, näher untersucht. In eine beiderseits mit durchsichtigen Platten verschlossene Experimentirröhre, in welche der von einer Sammellinse erzeugte Lichtkegel einer elektrischen Lampe eingeleitet werden konnte, wurde Luft eingelassen, welche nacheinander durch ein Baumwollfilter, durch concentrirte Schwefelsäure und durch Amylnitrit gegangen war. Im ersten Momente nach Eintritt der Bestrahlung erschien die Röhre vollkommen leer, bald darauf aber bildete sich innerhalb des Strahlenkegels eine weiße Lichtwolke, indem durch Einwirkung des Lichtes ein nebelartiger Niederschlag feiner Flüssigkeitströpfchen hervorgebracht wird. Licht, welches durch diese Flüssigkeit hindurchgegangen ist, vermag die Wirkung nicht mehr hervorzubringen, es sind also ganz bestimmte Strahlen, speziell diejenigen, die von der Flüssigkeit absorbirt werden, die im Stande sind, die Zersetzung des Amylnitrits zu bewirken.

Aehnliches zeigt auch Butylnitrit, doch in sehr geringem Maße. Die Wirkung tritt indess sofort auffällig hervor, wenn noch Salzsäure beigemischt wird. Ferner wurden bei Allyljodür, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Benzoësäureäther, Isopropyljodid etc. ähnliche Wirkungen erhalten.

Eine eigenthümliche, noch unaufgeklärte Wirkung des Lichtes auf elektrische Entladungen hat H. Hertz (1887) entdeckt. Er schreibt darüber:

»Lässt man den Funkenstrom eines beliebigen Induktoriums zwischen

Kugeln übergehen, zieht die Kugeln soweit auseinander, dass der Funke eben versagt, und nähert nun die Flamme einer Kerze bis auf etwa 8 cm, so setzt der Funkenstrom wieder ein. Man wird zunächst der heißen Luft der Flamme die Wirkung zuschreiben; bemerkt man aber, dass ein kleines und dünnes eingeschobenes Glimmerblättchen die Wirkung aufhebt, eine viel größere Quarzplatte aber dieselbe nicht aufhebt, so wird man die hier untersuchte Wirkung*) wieder erkennen. . . .

»Vom Sonnenlicht erhielt ich niemals eine unzweideutige Wirkung, zu welcher Zeit des Tages und des Jahres ich bisher auch zu prüfen Gelegenheit hatte. Concentrirte ich das Sonnenlicht mit Hülfe einer Quarzlinse auf den Funken, so war eine geringe Wirkung vorhanden, doch war eine solche auch mit Hülfe einer Glaslinse zu erhalten und dürfte deshalb der Erwärmung zugeschrieben werden.«

Vielleicht erklärt sich diese Anomalie dadurch, dass, wie Cornu (1879) nachgewiesen hat, die ultravioletten Strahlen von der Luft absorbirt werden.

»Von allen Lichtquellen aber ist weitaus die wirksamste der elektrische Lichtbogen, er ist zugleich die einzige, welche mit dem Funken wetteifern kann. Zieht man die mit Kugeln versehenen Pole eines Induktoriums so weit auseinander, dass der Funke eben nicht mehr übergeht und entzündet in 1, 2, 3 ja 4 m Abstand den Lichtbogen, so entsteht gleichzeitig mit ihm wieder der Funkenstrom und versagt auch wieder, wenn der Lichtbogen erlischt. Durch eine enge, vor dem Lichtbogen aufgestellte Oeffnung kann man das violette Licht des schwachleuchtenden eigentlichen Bogens von dem der weißglühenden Kohlen trennen; man findet, dass der Einfluss im wesentlichen schon von dem ersteren ausgeht**).«

Nach neueren Untersuchungen von E. Wiedemann und Ebert (1887) findet die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auch bei den Entladungen der Influenzmaschine statt, und zwar sind es nicht allein dunkle, sondern auch leuchtende Strahlen von verschiedener Wellenlänge, je nach der Natur des Gases, in welchem die Entladung erfolgt. Eine Einwirkung zeigt sich immer nur bei Belichtung der Kathode, während Belichtung der Anode ohne Einfluss ist. Bei rasch folgenden Funken lässt sich die Einwirkung erkennen durch Aenderung des Tones, welchen die Entladungen erzeugen und auch dadurch, dass die unter gewöhnlichen Umständen rasch wechselnden Funkenbahnen sich auf eine einzige reduciren. Bei Anwendung von Geißler'schen Röhren trat an die Stelle der discontinuirlichen Entladung eine fast stetige.

*) Wirkung des Lichtes eines zweiten Funkens.

) Ueber eine weitere Form der Einwirkung des Lichtes auf elektrische Entladungen siehe Hertz, Wiedem. Ann. **34, 155, 1888.

Hallwachs (1888) zeigte, dass violettes Licht auch einen gewöhnlichen Condensator mit Luftschicht zu entladen vermag, wenn es auf die negativ elektrisirte Scheibe trifft. Beleuchtung der Luftschicht allein (durch Strahlen parallel zu den Scheiben) war ohne Wirkung, ebenso Beleuchtung der positiven Scheibe. Dabei zeigte sich ferner, dass die Natur des Metalls und die Oberflächenbeschaffenheit von Einfluss sind. So z. B. wurde wohl eine Kupferplatte, aber nicht eine Goldplatte beeinflusst. Auf eine frisch blank geputzte Zinkplatte war die Wirkung 40—50 mal so stark, wie auf eine, die bereits längere Zeit an der Luft gelegen hatte. Hallwachs vermuthet, dass der Grund der Erscheinung der sei, »dass vielleicht an der Oberfläche auf irgend welche Art eine Scheidung der Elektricitäten eintrete«.

Nach neueren Versuchen von Hallwachs (1888) laden sich Platten von Zink, Messing und Aluminium bei Bestrahlung mit elektrischem Licht schwach positiv.

Narr (1888) fand bei Belichtung durch Magnesiumlicht relativ stärkere Entladung einer isolirten Platte bei positiver wie bei negativer Ladung.

Righi (1888) bildet aus einer vertikal stehenden Metallplatte und einem dicht davor angebrachten Drahtnetz aus anderem Metall einen Condensator und verbindet denselben mit den beiden Quadrantenpaaren eines Elektrometers, dessen Nadel durch 100 Kupfer-Wasser-Zink-Elemente geladen ist. Bei Belichtung des Drahtnetzes mit Magnesiumlicht oder elektrischem Bogenlicht erhielt die Nadel einen Ausschlag, der sich nicht änderte, wenn die Platten von einander entfernt wurden.

Später (1888) wies Righi nach, dass eine solche photoelektrische Zelle sich ganz ähnlich wie ein galvanisches Element verhält; sie kann bei dauernder Belichtung einen dauernden Strom erzeugen, ja ein solcher tritt, wenn auch in geringerem Maße, auch auf, wenn das Drahtnetz entfernt wird, wobei also die Wände des Zimmers dessen Stelle vertreten.

Ganz ebenso fand auch Stoletow (1888), dass, wenn eine photoelektrische Zelle mit einer galvanischen Batterie verbunden wird, ein Strom von erheblicher Stärke entsteht, wenn die belichtete Platte negativ ist, dass aber auch bei Entfernung der galvanischen Batterie noch ein schwacher Strom fortdauert, gerade als ob sich zwischen der Platte und dem Drahtnetz eine Flüssigkeit befände.

In engem Zusammenhange mit diesen Erscheinungen dürfte ferner die Entdeckung von Hittorf (1879) stehen, dass durch die von der Entladung durchbrochene Gassäule eines Geißler'schen Rohres der Strom weniger galvanischer Elemente passiren kann. Durch einfache mechanische Verdünnung und Erhitzung lässt sich nach den bis jetzt vorliegenden Ex-

perimenten ein solcher Zustand des Gases nicht erreichen, es liegt also die Vermuthung nahe, dass die Entladung durch Gase neben der durch die Temperaturerhöhung bedingten Verdünnung zugleich eine Aenderung in deren molekularer Constitution, eine Art Dissociation hervorrufe.

Arrhenius (1888) beleuchtete die Elektroden eines durch eine Quarzplatte abgeschlossenen Vacuumrohres durch Funken einer Influenzmaschine, welche dicht vor der Quarzplatte überschlugen, also in dem Vacuum Influenzentladungen (vergl. Seite 231, 255 und 305) veranlassen mussten. Die Elektroden waren mit einer Säule von 38 Clark'schen Elementen in Verbindung. Dieselben vermochten unter solchen Umständen bei einem Druck von 6 mm einen Strom von $6,7 \times 10^{-10}$ Ampère zu erzeugen. Bei geringerem oder größerem Druck wurde der Strom rasch schwächer, bei 0,12 mm und 21,0 mm verschwindend.

Schuster (1887) führte ein weiteres hierher gehöriges Experiment aus. Ein cylindrisches Glasgefäß, 38 cm hoch, 15 cm breit, welches evacuirt werden konnte, war durch einen nicht ganz dicht an die Wände anschließenden, zur Erde abgeleiteten Metallschirm in zwei Abtheilungen getheilt. In beiden befanden sich gut isolirte Elektroden. Wurde nun zwischen den Elektroden der einen Abtheilung der Strom einer starken galvanischen Batterie durchgeleitet, so wurde dadurch das Gas in der anderen Abtheilung so gut leitend, dass zwischen den Elektroden derselben selbst elektromotorische Kräfte von $^1/_4$ Volt und weniger constante Ströme unterhalten konnten. Dies war um so eher möglich, je größer die Intensität des Batteriestromes und je geringer der Druck. Die erzeugten Ströme wuchsen übrigens nicht entsprechend der elektromotorischen Kraft, sondern weniger rasch. Erheblich stärker war die Wirkung, als der Blechschirm durch ein Drahtnetz ersetzt wurde.

Schluss.

1. Molekulartheorien.

a) Kräfte und Atome.

Mit Zusammenstellung der beobachteten Thatsachen, wie sie die vorausgehenden Abschnitte enthalten, erscheint die eigentliche Aufgabe der Molekularphysik, wenigstens der experimentellen, abgeschlossen. Sache der mathematischen Physik ist es, die Vorgänge in ihren Einzelheiten näher auf dem Wege der Rechnung und Messung zu verfolgen, und möglichst viele Thatsachen auf andere reduciren.

So wird es vielleicht dem Mathematiker in späteren Zeiten gelingen, zahlenmäßig den Nachweis zu erbringen, dass die Skelettbildung der Krystalle, wie es oben (Bd. I. S. 337) vermuthet wurde, thatsächlich nur auf Störung des Krystallwachsthums durch Diffusionsvorgänge in der umgebenden Lösung beruht und damit die ganze eingehende Besprechung jener Formen überflüssig machen. Der betreffende Paragraph wird dann aus diesem Buche zu streichen und in verbesserter Form in ein Handbuch der mathematischen Physik zu setzen sein.

So wird es ferner vielleicht gelingen, wie manche Theoretiker vermuthen, den Nachweis zu führen, dass ein äußerst fein pulverisirter, fester, elastischer Körper sich ganz wie eine Flüssigkeit verhält und in noch höherem Grade der Zertheilung wie ein Gas, wodurch die Möglichkeit geboten wäre, die ganzen Abschnitte von den Zustandsänderungen flüssiger und gasförmiger Körper zu streichen und als Specialfälle der Mechanik fester elastischer Körper der theoretischen Physik zu überweisen. Indess selbst wenn alle diese Reduktionen in vollkommenster und exaktester Weise vollzogen und das Gebiet der experimentell beobachteten Thatsachen noch ganz ungemein erweitert wäre — eine wahre, vollkommene Befriedigung wäre damit doch nicht erzielt, denn es liegt tief

in der innersten Natur des Menschen begründet, dass er nach mehr verlangt, als nach einer trockenen, systematischen Zusammenstellung von Gesetzen und Möglichkeiten, dass er für alles eine Erklärung fordert.

In der That sind wir nicht allein befähigt, Erscheinungen in der Natur zu beobachten und wieder zu erkennen, wir besitzen auch bis zu gewissem Grade die Fähigkeit, sie selbst, durch unsere eigene Kraft hervorzurufen.

Unsere Wissbegierde ist daher nicht eher befriedigt, als bis wir eine Beschreibung der Vorgänge haben, welche uns nicht nur angiebt, was und unter welchen näheren Umständen etwas geschieht, sondern auch, durch welche Ursache die Aenderungen hervorgebracht werden, auf welche Weise wir oder Wesen von unserer Art, wenn auch nur in Gedanken, im Stande wären, das Beobachtete selbst hervorzubringen, und zwar einzig mit den Mitteln, die uns von Natur aus zu Gebote stehen, die unserem Willen unterworfen sind, mit der Kraft unserer Gliedmaßen, durch den Luftdruck unserer Lungen, überhaupt durch die Anstrengung unserer Muskeln.

Wenn ich einen Wagen schiebe, eine Drehbank trete, eine Trompete blase; wenn ich pfeife, singe, ein Streichholz anzünde, einen Körper elektrisch errege oder einen Stahlstab durch Streichen magnetisch mache, so empfinde ich in allen diesen Fällen ein- und dasselbe Gefühl, das einer Muskelthätigkeit oder einer Kraftleistung. Ich fühle, dass ich durch meine Kraft die Ursache bin, dass der Wagen in Bewegung kommt, der Trompetenton erschallt, das Streichholz sich entflammt und der Stahlstab magnetisch wird.

Wenn ein anderer Mensch, ein Thier, eine Maschine ähnliche Wirkungen ausübt, so bin ich im Stande, diese Thätigkeiten zu »begreifen« d. h. ich kann mich selbst an deren Stelle versetzt und durch meine eigene Kraft die Erscheinungen hervorgebracht denken. Ich fasse sie auch in diesem Falle auf als Wirkungen einer Kraft, wie ja auch ein anderer, gleich wie ich constituirten Mensch, sicher dabei die gleiche Empfindung haben wird, doch auch ohne Rücksicht darauf, ob etwa das Thier eine ähnliche Empfindung haben mag, und mit dem sicheren Bewusstsein, dass die Dampfmaschine von ihrer Kraftleistung jedenfalls gar nichts empfindet.

Hätten wir außer dem Apparat von motorischen Nerven und Muskeln noch einen anderen, mittelst dessen wir Naturerscheinungen willkürlich hervorrufen könnten und dessen Leistungen wir empfinden würden, dann wäre es uns wohl möglich, uns als Ursache einer Naturerscheinung etwas anderes vorzustellen, als eine Kraft. Da dies nicht der Fall ist, so fehlt uns jede Möglichkeit, eine Erscheinung durch etwas anderes als durch eine Kraft hervorgerufen zu denken und

darum schreiben wir auch der Maschine eine Kraft von der Art der unsrigen zu.

Einzig als Kraftwirkung können wir eine Naturerscheinung »begreifen«, nur durch Aufdeckung von wirksamen Kräften können wir sie »erklären«*). Eine Erscheinung, die thatsächlich nicht durch Kräfte hervorgebracht wird, ist unerklärlich.

Die direkte Wirkung einer Muskelanstrengung ist in allen Fällen Bewegung. Die Bewegung, welche eine Kraft hervorzurufen sucht, kann aber durch die gleichzeitige Wirkung einer zweiten Kraft neutralisirt werden. Eine Bewegung, welche die rechte Hand hervorzubringen sucht, kann die linke hemmen, die Kraft des Fußes kann neutralisirt werden durch die des Armes, die Kraft eines andern Menschen kann meiner eigenen das Gleichgewicht halten u. s. w.

Alle diese Erfahrungen führen zu dem Schlusse, dass, wo immer eine Kraft nicht zur Wirksamkeit gelangen kann, eine zweite Kraft vorhanden ist, die ihr das Gleichgewicht hält.

So schließe ich beim Dehnen einer Spiralfeder auf das Vorhandensein einer Federkraft, beim Heben eines Gewichtes auf die Existenz einer Schwerkraft, beim Fortschieben eines Körpers auf die Wirkung einer Reibungskraft u. s. w.

So wie ich nun alles, was meiner Muskelkraft das Gleichgewicht halten kann, als Kraft betrachte, so muss auch in einfacher Consequenz alles als Kraft betrachtet werden, was einer Federkraft oder der Schwerkraft oder der Reibungskraft entgegenwirken kann, und alle diese Kräfte müssen im Stande sein, sich auch gegenseitig das Gleichgewicht zu halten.

Wenn ich umgekehrt bemerke, dass ein ruhender Körper in Be-

---

*) Die Ansichten über den Begriff der »Erklärung« einer Naturerscheinung gehen weit auseinander. Manche Gelehrten betrachten schon eine einfache Beschreibung eines Faktums, z. B. dass ein Körper gegen die Erde zu Beschleunigung erfährt, zugleich als Erklärung. Andere halten überhaupt jede Erklärung für unmöglich. Sir W. Thomson (1884) äußert sich darüber:

»»Was verstehen Sie unter Erklärung einer Eigenschaft der Materie?« Wenn ich durch eine solche Frage aufgehalten werden sollte, so ist alles, was ich sagen kann, dass, wenn die Technik alles und das Ziel der physikalischen Wissenschaft wäre, wir nothwendigerweise zufrieden sein müssten mit dem bloßen Auffinden der Eigenschaften der Materie durch Beobachtung und mit der Verwendung derselben für praktische Zwecke. Aber ich bin sicher, dass nur wenige Ingenieure, wenn überhaupt welche, faktisch zufrieden sind mit einem so engen Gesichtskreis in ihrem edlen Gewerbe. . . .

»Alle Eigenschaften der Materie sind so eng verbunden, dass wir uns kaum eine vollständig erklärt denken können ohne ihre Beziehung zu allen andern, ohne in Wirklichkeit die Erklärung aller zu haben, und bis wir dies haben, können wir nicht sagen, was wir unter »Erklärung einer Eigenschaft« oder »Erklärung der Eigenschaften« der Materie verstehen. . . .«

wegung geräth oder dass ein in Bewegung befindlicher seinen Bewegungszustand ändert, so weiß ich gewiss, es ist eine Kraft, welche diese Aenderung hervorbringt, denn ich könnte sie durch meine eigene Muskelkraft erzeugen oder auch hindern.

Wenn eine eiserne Kugel auf einen Tisch gelegt wird, unter dessen Oberfläche Elektromagnete verborgen sind, die von einem mir nicht sichtbaren Manne in Thätigkeit gesetzt werden, so sehe ich nur, dass die Kugel eigenthümliche Bewegungen ausführt. Trotzdem habe ich die volle Ueberzeugung, dass eine Kraft, etwas von der Art, wie meine Muskelkraft, die Bewegungen hervorruft und ich bin erstaunt, den Körper nicht zu sehen, der die Kraft ausübt.

Durch lange Erfahrung haben wir uns völlig eingelebt in die Vorstellung, dass jede Aenderung des Zustandes von Ruhe oder Bewegung das Vorhandensein einer Kraft voraussetzt, welche die Aenderung verursacht. Es ist das Gesetz der Trägheit, zuerst ausgesprochen von dem Vater der modernen Physik, von Galilei (1638).

Früher gab es wohl Naturanschauungen, die glaubten, dass alle Dinge in der Welt in fortwährendem Wechsel begriffen seien, dass nichts Bleibendes, Constantes oder Gesetzmäßiges existire, sondern unbeschränkte Willkür herrsche. Die Wissenschaft hat diesem Glauben ein Ende gemacht oder richtiger ausgesprochen, man hat im Laufe der Zeit erkannt, dass diese Anschauungen falsch sind, dass es gewisse feststehende Gesetze und constante Zahlenverhältnisse gebe und die Zusammenstellung dieser Erkenntnisse bildet eben das, was wir Wissenschaft, speziell Physik nennen.

Die neuere Zeit hat die Constanz einer gewissen Größe gelehrt, die das Maß dessen bildet, was man allgemein Energie nennt. Diese Entdeckung, das Gesetz der Erhaltung der Energie (R. v. Mayer 1842, Joule 1843, H. v. Helmholtz 1847) war von ungemein hoher Bedeutung. Hiernach wurde es höchst wahrscheinlich, dass die Energie der Hebung, Spannung, chemischen Trennung, elektrischen Spannung, magnetischen Spannung u. s. w. nichts anderes seien als mannigfaltige Formen von Bewegung, die uns nur bald so, bald so erscheinen, wie es für Licht und Wärme schon zuvor wahrscheinlich gemacht, für Schall unzweifelhaft bewiesen war, dass es somit möglich sein müsse, über das Wesen aller Formen der Energie eine Vorstellung zu gewinnen.

Auch aus anderem Grunde erscheint dies sehr wohl möglich. Wie soeben bemerkt wurde, können wir uns als Ursache einer Erscheinung stets nur eine Kraft denken; eine Kraft kann aber direkt nur Bewegung hervorrufen. Somit wären auch hiernach alle Naturerscheinungen nur versteckte Bewegungserscheinungen.

Ist nun jede Naturerscheinung ein Bewegungsvorgang, so kann sie

nach dem Trägheitsgesetze nur durch eine Kraft hervorgebracht sein, das Auftreten dieser Kraft ist aber nur als Folge eines anderen Bewegungsvorganges denkbar, ebenso wie dieser nur durch einen dritten ausgelöst sein kann u. s. w. In allen diesen Fällen gelten strenge Gesetze, alle Naturerscheinungen sind bestimmt wie die Bewegungen der Räder eines Uhrwerks. Giebt man diese Schlussfolgerungen zu und wendet sie an auf die Welt der Organismen, so führen sie zur Lehre von der Prädestination, zur Negation eines freien Willens und ähnlichen unserer sittlichen Weltauffassung und den theologischen Dogmen widersprechenden Doctrinen.

In Folge dieses Umstandes hat man die Wissenschaft vielfach angefeindet, doch mit Unrecht. Es ist Niemand berechtigt, die Hypothese, dass alle Naturerscheinungen Bewegungsvorgänge seien, als wissenschaftlich erkannte Wahrheit zu betrachten; sind wir doch nicht einmal im Stande, uns die elektrischen und magnetischen Phänomene als Bewegungserscheinungen zu denken, geschweige denn, dass irgend wie die Beziehungen zwischen organischer und anorganischer Natur klargelegt wären.

Wenn beispielsweise Schleiden*) es als die »allgemeinste naturwissenschaftliche Aufgabe« hinstellt, »allen Wechsel der Erscheinungen auf Bewegungen zurückzuführen und nach mathematischen Gesetzen aus Grundkräften der Anziehung und Abstoßung zu erklären«, so dürfte diese Ansicht keineswegs mit derjenigen der Mehrzahl der Naturforscher harmoniren.

Aufgabe der Wissenschaft ist nur Zusammenstellung der Thatsachen und dessen, was daraus nach logischen Gesetzen folgt, kurz, wie schon die Bezeichnung sagt, alles dessen, was man weiß, alles übrige gehört in das Bereich der Wünsche und Phantasien, auf welche die Wissenschaft nicht die mindeste Rücksicht zu nehmen hat.

Wenn ich einen Menschen fortzuziehen suche, welcher Widerstand leistet und es herrscht Gleichgewicht, so fühle ich, dass ich eine Kraft ausübe und weiß, dass sie nicht zur Wirkung kommt, weil sie durch die entgegenwirkende Kraft des anderen Menschen gehindert wird. Ebenso könnte meiner Kraft die Kraft eines Thieres, einer Maschine oder einer gespannten Feder und dergleichen Widerstand leisten. Immer aber denke ich mir die Kraft des Widerstandes als etwas meiner eigenen Kraft Gleichartiges, ausgeübt von einem Wesen wie ich, d. h. von einem Individuum. Es ist unmöglich, sich eine Kraft anders als von einem **Individuum** ausgeübt zu denken.

Wenn sich nun dieses widerstrebende Individuum im freien Raume befände, so könnte es mir keinen Widerstand leisten, außer es würde

*) Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik. 2. Aufl. Leipzig 1845. **1**, 53.

selbst wieder an einem dritten Rückhalt finden, dieses selbst an einem vierten u. s. w. Das letzte der Serie muss sich halten an dem Endglied einer zweiten Reihe, die nicht an einander ziehen, sondern gegeneinander drücken und deren Anfangsglied an mir selbst eine Stütze findet.

Ziehe ich nun z. B. an der Schnur einer Peitsche, deren Stiel ich in der Hand halte, so werde ich ebenfalls Widerstand finden. Ist nun aber die Schnur ein Individuum? Offenbar lässt sie sich in zwei, drei und mehr Theile zerschneiden, muss also betrachtet werden als Agglomerat sehr vieler Individuen, die mit dem Stiel der Peitsche eine Kette im vorigen Sinne bilden. Soll weiter die Möglichkeit einer Vorstellung nicht aufhören, so ist durchaus nöthig, dass die Zahl dieser Einzelwesen keine unendlich große, sondern eine beschränkte sei. Wir müssen uns denken, die Schnur bestehe aus einer sehr großen Anzahl unsichtbarer Einzelwesen, Moleküle, die gegenseitig Kräfte auf einander ausüben. Ob solche wirklich existiren, lässt sich nicht beweisen, wir gebrauchen sie allerdings nothwendig, um uns eine Vorstellung von dem Vorgange machen zu können, sind aber nur berechtigt zu sagen, die Schnur verhält sich so, als ob sie aus Molekülen bestände, die Kräfte auf einander ausüben. Die gleiche Annahme müssen wir auch bei allen übrigen Naturerscheinungen machen, wenn wir eine Vorstellung ihres Wesens gewinnen wollen.

In den frühesten Zeiten, da man die Naturerscheinungen nur im großen Ganzen betrachtete und sich nicht mit derart eingehenden Spekulationen befasste, dachte man sich als Träger der Kräfte verschiedenartige sehr mächtige Naturgottheiten.

Die Atome und Moleküle sind nur eine modificirte Form dieser Dämonen, und wenn sie nicht mehr als lebendige Wesen betrachtet werden, so hat dies in erster Linie darin seinen Grund, dass ihre Thätigkeit keine willkürliche, sondern durch ganz strenge unverletzliche Gesetze bestimmte ist. Sowohl im Alterthum, wie auch später, dachte man sich indess die Atome wenigstens mit einem gewissen Maß von Empfindung ausgestattet.

Empedokles unterschied vier Elemente mit besonderen Kräften, nämlich Liebe und Hass. Die Liebe bedingt Agglomeration zu einer Kugel, Hass Expansion bis zu unendlicher Verdünnung. Beide Kräfte befinden sich in ewigem Kampf.

Die Monaden von Leibnitz sind ebenfalls keine eigentlichen rein materiellen Atome, sondern geistige Individuen (»formelle Atome«).

C. S. Cornelius*) wählt das Thema »Das Gedächtnis als eine Eigenschaft der Materie« zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung.

*) Abhandlungen zur Naturwissenschaft und Psychologie. Langensalza 1887. Siehe ferner Fechner, Ueber die physikalische und philosophische Atomenlehre.

Nägeli*) nimmt die Existenz von Aethermolekülen an, welche sowohl die Erscheinungen der anorganischen, wie der organischen Natur erzeugen. Er nennt sie Amere. Jedes ist mit drei Paaren nach verschiedenen Gesetzen wirkenden Kräften ausgestattet (die Elektricitäten, die Isagitäten und die Dominantenkräfte). Aus den Ameren setzen sich die Atome und ihre Aetherhüllen zusammen. Die Atome lassen dabei noch mehr oder minder selbstständige Theile, die Particellen, unterscheiden, welchen die chemischen Werthigkeiten entsprechen.

Der erste, welcher eine einigermaßen klar durchdachte Atomtheorie aufstellte, ist der griechische Philosoph Demokritos. Nichts existirt als die Atome und der leere Raum, alles Andere ist Meinung, ist sein Fundamentalsatz: »*Νόμῳ γλυκὺ καὶ νόμῳ πικρὸν, νόμῳ θερμὸν, νόμῳ ψυχρὸν, νόμῳ χροιή. ἐτεῇ δὲ ἄτομα καὶ κενὸν.*« Die Atome denkt er sich von sehr verschiedener Form und in unendlicher Zahl, in beständiger Fallbewegung begriffen, indess die größeren in schnellerer als die kleineren, wodurch Zusammenstöße, Aggregationen durch Ineinanderhaken und damit die Bildung von greifbarer Materie unvermeidlich werden.

Aehnliche Theorien bildeten Epikur und Lucrez**). Im 17. Jahrhundert wurde die Atomtheorie der Alten abermals ans Licht gezogen von Gassendi, welchem dann Hobbes folgte.

Consequent ist die Ansicht des Letzteren***), dass die Atome nicht die letzten Theilchen seien, aus welchen die Materie bestehe, dass sie vielmehr Aggregate noch weit kleinerer Atome zweiter Ordnung seien, diese wieder solcher dritter Ordnung und so in infinitum.

In der That, schon wenn wir uns ein räumlich ausgedehntes Atom vorzustellen suchen, ist gar nicht einzusehen, weshalb dasselbe nicht wie jedes andere Stück Materie abermals aus kleineren Theilen zusammengesetzt sein soll, ganz abgesehen davon, dass die Erklärung verschiedener Erscheinungen eine solche Annahme wirklich nothwendig macht.

Wenn nun aber die Zusammensetzung der Atome eine so complicirte ist, so könnte man denken, dass es überhaupt keinen Sinn habe, von einer gewissen Stoffmenge oder Masse zu sprechen†). Ein solcher

---

Leipzig 1864; Zöllner, Kometentheorie. 2. Aufl. Leipzig, W. Engelmann, 1872; Frohschammer, Monaden und Weltphantasie. 1879, pag. 166.

*) Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre. II. Anhang. Kräfte und Gestaltungen im molekularen Gebiet. München, Oldenburg, 1883.

**) Bezüglich des Näheren sei verwiesen auf Fr. A. Lange, Geschichte des Materialismus. Iserlohn, Baedeker, 1877.

***) De corpore, ed. Molesworth. **4**, 27; **1**, 362—364.

†) Siehe auch W. Weber in Lange, Geschichte des Materialismus. **2**, pag. 198, oder Fechner's Atomenlehre. 2. Aufl. pag. 88.

Schluss wäre verfehlt, denn es ist wohl in Betracht zu ziehen, dass die Definition der Masse ganz unabhängig von allen Vorstellungen über die Natur der Materie ist, insofern sie sich einfach auf das Wirkungsgesetz der Kraft gründet.

Es wurde bereits bemerkt, dass die Schwere eines Gewichtstückes eine Kraft ist, da wir sie durch unsere Muskelkraft compensiren können. Hängen wir das Gewichtstück an eine Federwage, so giebt die Verlängerung der Feder ein Maß für die Schwere des Gewichtes (direkt allerdings für die Kraft der Feder, welche indess der des Gewichtes gleich ist). Durch Anhängen einer zweiten, dritten etc. gleichen Masse können wir die Federwage aichen und so ein Instrument herstellen, welches beliebige Kräfte zu messen gestattet.

Lassen wir (wie z. B. bei der Fallmaschine) eine solche gemessene Kraft eine beliebige Masse in Bewegung setzen, wobei die erzeugte Beschleunigung mittelst Uhr und Maßstab leicht ermittelt werden kann, so findet sich, dass bei Anwendung der m-fachen Masse, d. h. m gleichen Gewichtstücken, die durch eine bestimmte Kraft hervorgebrachte Beschleunigung $\frac{1}{m}$ der früheren ist. Verdichtung, chemische Verbindung gemischter Körper etc. ändert nichts an der Beschleunigung, welche die Körper durch eine gegebene Kraft erfahren, mag auch das Volumen dadurch noch so bedeutend verändert worden sein.

Hieraus schließt man, dass auch dann, wenn wir anders geartete Stoffe nehmen, der Beschleunigung $\frac{1}{m}$ die m-fache Masse entspricht, selbst wenn das Volumen des Körpers scheinbar geradezu das Gegentheil als richtiger erscheinen ließe.

Das Maß für die Stoffmenge ist somit der Quotient der treibenden Kraft dividirt durch die erzeugte Beschleunigung. Diesen Quotienten nennt man kurz die »Masse« des Körpers.

Man hat vielfach versucht, das Wesen der Materie näher zu definiren*), z. B. in folgender Weise:

a) Materie ist Alles, was Trägheit besitzt.
b) Materie ist das Receptakulum oder Vehikel der Energie.
c) Materie ist, was eine Kraft ausübt oder auf was eine Kraft einwirken kann.
d) Materie ist, was durch den Tastsinn wahrgenommen werden kann.
e) Materie ist, was Raum einnehmen kann.

---

*) Ich gebe diese Definitionen aus dem Buche: Die Eigenschaften der Materie, von P. G. Tait, M. A., übersetzt von G. Siebert. Wien, A. Pichler's Witwe & Sohn, 1888. pag. 12.

f) Materie ist, was vermöge seiner Bewegung Energie besitzt.

g) Materie ist, was Arbeit erfordert, um in Bewegung gesetzt zu werden etc.

Vielleicht könnte man am genauesten so definiren: »Materie ist alles das, was eine endliche Masse besitzt, d. h. durch eine Kraft eine dieser proportionale Beschleunigung erfährt.«

b) Gravitation.

Die Beobachtungen der Planetenbewegung, deren Resultate sich in den Gesetzen Kepler's zusammenfassen lassen, im Verein mit den Beobachtungen über den freien Fall der Körper führten Newton zur Entdeckung des Gravitationsgesetzes, dass jede Masse in der Nähe einer andern eine constante Beschleunigung gegen diese zu erfährt, welche direkt proportional ist den beiden Massen selbst und umgekehrt dem Quadrat ihrer Entfernung.

Da wir uns nun als Ursache einer Beschleunigung stets eine Kraft denken (vgl. Seite 341), so muss auch hier eine solche angenommen werden, deren Träger indess zunächst vollkommen unbestimmt bleibt.

Es könnte z. B. sein, dass unsichtbare Hände den Planeten gegen die Sonne hinziehen oder hindrücken, wobei im letzteren Falle die Grenzen des Universums, gegen welche sich das drückende Wesen anstemmt, mit der Sonne in fester Verbindung sein müssten u. dergl.

Die einfachste Annahme ist diejenige, welche Newton selbst machte, dass nämlich jedem Atome die Fähigkeit innewohne, durch beliebige Entfernungen hindurch ein anderes anzuziehen. Wenn wir versuchen, uns von dieser Fernewirkung eine Vorstellung zu machen, so treffen wir allerdings sofort auf eine Schwierigkeit. Unsere eigene Kraft ist stets nur im Stande bei Berührung zu wirken, nicht in die Ferne. Selbst wenn wir also die Gravitationskraft annehmen wollen, so bietet sie doch keine eigentliche Erklärung, es ist uns unmöglich eine derartige Wirkung zu begreifen*).

Schon Newton**) erörtert die Möglichkeit, dass die scheinbare Anziehung der Himmelskörper vielleicht durch Stöße hervorgebracht sein könne, und protestirt noch 1717 in der Vorrede zur 2. Auflage seiner Optik gegen die Schwere als Grundkraft aller Materie.

In seinen Briefen an Bentley äußert er sich:

---

*) Vergl. hierzu auch P. du Bois-Reymond (Naturwissenschaftliche Rundschau 1888, p. 169 u. ff.), welcher die Fernkraft geradezu für eine überhaupt unbegreifliche Wirkung erklärt.

) Phil. nat. princ. math. **1, 11.

»Sie sprechen zuweilen von der Schwere als etwas, was nothwendigerweise zum Wesen der Materie gehört. Ich bitte Sie, mir diese Meinung nicht zuzuschreiben, denn ich behaupte nicht, die Ursache der Schwere zu kennen. Die Erwägung dieser Frage würde längere Zeit beanspruchen.

»Es ist undenkbar, dass leblose, rohe Materie ohne Vermittelung von etwas Nichtmateriellem auf andere Materie ohne gegenseitige Berührung einwirken soll, wie es der Fall sein müsste, wenn die Gravitation in dem Sinne Epikur's nothwendigerweise zum Wesen der Materie gehörte... Dass die Schwere mit der Materie in dem Sinne untrennbar verbunden ist, dass ein Körper durch einen leeren Raum hindurch auf einen andern einwirken kann, ohne dass die Wirkung und die Kraft durch irgend ein Medium von dem einen zum andern übertragen wird, ist nach meiner Ansicht eine Absurdität, auf die Jemand, der in philosophischen Dingen ein competentes Urtheil besitzt, niemals verfallen wird. Die Schwere muss durch ein Agens bewirkt werden, welches ununterbrochen nach gewissen Gesetzen wirkt, ob aber dieses Agens materiell oder inmateriell ist, habe ich der Erwägung meiner Leser anheimgestellt.«

E. du Bois Reymond*) schreibt über die Natur der Schwerkraft:

»Die Kraft in jenem Sinne ist nichts als eine verstecktere Ausgeburt des uns eigenen unwiderstehlichen Hanges zur Personifikation; gleichsam ein rhetorischer Kunstgriff unseres Intellekts, der zur tragischen Wendung greift, weil ihm zum reinen Ausdruck die Klarheit der Vorstellung fehlt. In den Begriffen von Kraft und Materie kehrt derselbe Dualismus wieder, der in den Vorstellungen von Gott und der Welt, von Seele und Leib sich zu erkennen giebt. Es ist, nur verfeinert, immer noch dasselbe Bedürfnis, welches einst die Menschen trieb, Busch und Quell, Fels, Luft und Meer mit Geschöpfen ihrer Einbildungskraft zu bevölkern. Was ist gewonnen, wenn man sagt, es sei die gegenseitige Anziehungskraft, wodurch zwei Stofftheilchen sich einander nähern? Nicht der Schatten einer Einsicht in das Wesen des Vorganges. Aber seltsam genug, es liegt für das uns innewohnende Trachten nach den Ursachen eine Art von Beruhigung in dem unwillkürlich vor unserem Auge sich hinzeichnenden Bilde einer Hand, welche die träge Materie leise vor sich hinschiebt, oder von unsichtbaren Polygonarmen, womit die Stofftheilchen sich umklammern, sich gegenseitig an sich zu reißen suchen, endlich in einen Knoten sich verstricken.«

Wenn ich oben nicht wie es gewöhnlich geschieht die Gravitationskraft nicht als eine Eigenschaft der Materie, welche der gewählten

*) Reden. Leipzig 1887, p. 14, 15, und früher Untersuchungen über thierische Elektricität. 1. Berlin 1848, Vorrede p. XL, XLI.

Definition zu Folge auch continuirlich angenommen werden könnte, sondern ausdrücklich den Atomen zuschrieb, so geschah dies nicht ohne besonderen Grund.

Man kann nämlich wohl sagen die Materie sei continuirlich und werde rein mathematisch*) in Elemente, etwa in Elementarparallelepipeda entsprechend einem beliebig festgesetzten Coordinatensystem zerlegt. Will man indess nun die Wirkungen dieser Elemente summiren, so ist nothwendig die Wirkung auf die Schwerpunkte derselben zurückzuführen, man denkt sich also doch die Materie als System äquidistanter gleicher Punkte und erst auf Grund dieser Annahme wird es dann möglich den Satz zu beweisen, dass man sich die Wirkung einer beliebigen Masse von deren Schwerpunkt ausgeübt denken kann. Hierin d. h. in der physikalischen Anwendung, nicht in den Grenzübergängen, wie gewöhnlich in Lehrbüchern der Infinitesimalrechnung ausgeführt wird, scheinen mir die nicht unberechtigten Bedenken zu liegen, die sich jedem Anfänger unwillkürlich aufdrängen.

Um die Annahme der unbegreiflichen Fernewirkung zu umgehen, hat man vielfache Versuche unternommen, die Gravitationskraft auf Contaktwirkungen zurückzuführen, doch mit wenig Erfolg.

Schon die Thatsache, dass es in solchem Falle möglich wäre, einen für die Schwerkraft undurchdringlichen Schirm herzustellen, bereitet derartigen Erklärungsversuchen große Schwierigkeiten. Die Unmöglichkeit davon kann man leicht daraus erkennen, dass wenn dies möglich wäre, auch die Herstellung eines Perpetuum mobile möglich wäre. Man hätte nur die eine Hälfte eines Schwungrades durch den Schirm der Wirkung der Schwere zu entziehen, dann würde dasselbe in continuirliche Rotation kommen.

Vielfache Beachtung hat die Theorie von Lesage (1818) gefunden. Maxwell**) äußert sich darüber:

»Nach der Theorie von Le Sage wird die Gravitation der Körper gegen einander durch den Anprall von Atomen verursacht, die in Strömen nach allen Richtungen hin den Raum durchfliegen. Le Sage nennt diese Atome ultramundane Körperchen, weil er annimmt, dass dieselben von allen Richtungen her aus Regionen kommen, die weit über den uns bekannten Theil des Weltsystems hinausreichen. Er nimmt an, dass diese ultramundanen Körperchen so klein sind, dass ein Zusammenstoßen von zweien ein sehr seltenes Ereignis ist. Dadurch, dass sie gegen die Moleküle der groben Materie anprallen, üben sie ihre Wirkung aus, die darin besteht, dass sie die Körper einander annähern. Ein einzelner,

*) Newton's Fluxionsrechnung (1664).

**) Aus Tait, Die Eigenschaften der Materie, p. 135 u. ff.

im freien Raume schwebender und dem Anprall dieser Körperchen ausgesetzter Körper würde von denselben in allen Richtungen hin und her gestoßen werden. Da er jedoch im Ganzen von einer Seite ebenso viel Stöße erhält, als von einer anderen, so kann er dabei keine merkliche Geschwindigkeit erhalten. Wenn dagegen zwei Körper im Raum vorhanden sind, so wird jeder den andern vor einem Theil des Bombardements beschützen. Jeder der beiden Körper wird an derjenigen Seite, die dem andern zugewendet ist, von einer geringeren Anzahl von Körperchen getroffen werden, während er an jeder anderen Stelle von ebenso viel Körperchen getroffen wird, als ein einzelner Körper.

»Jeder der beiden Körper wird sich daher in Folge des Ueberschusses von Stößen, die er an der von dem andern abgewendeten Seite empfängt, gegen den andern hin bewegen. Wenn wir nur die Stöße derjenigen Theilchen, welche direkt aus unendlicher Entfernung kommen, berücksichtigen, nicht auch diejenigen, welche bereits mit mundanen Körpern zusammengetroffen sind, so lässt sich die Wirkung auf die beiden Körper leicht berechnen, indem man die Dimensionen derselben im Vergleich zu ihrer gegenseitigen Entfernung als klein annimmt.

»Die Kraft würde dem Produkt derjenigen Durchschnittsflächen beider Körper, die auf der Verbindungslinie derselben senkrecht stehen, direkt und dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional sein.

»Nun ist aber die Gravitationsanziehung dem Produkt der Massen der beiden Körper, zwischen denen sie wirkt, direkt und dem Quadrat des Abstandes derselben umgekehrt proportional. Beide Gesetze würden also identisch sein, wenn die Constitution der Körper so beschaffen wäre, dass die wirksamen Durchschnittsflächen den Massen derselben proportional wären. Hier ist, wie es scheint, ein Weg zur Erklärung des Gravitationsgesetzes gegeben, auf dem wir vielleicht in die Geheimnisse der Wissenschaft einzudringen vermögen, vorausgesetzt, dass es gelingt, den Nachweis zu führen, dass er auch in anderer Hinsicht mit den Thatsachen in Einklang steht.

»Um die wirksame Fläche eines Körpers, vermöge deren er einen Schirm gegen den Durchgang der ultramundanen Körperchen bildet, proportional der Masse des Körpers zu machen, ob derselbe groß oder klein ist, muss man mit Le Sage annehmen, dass die festen Atome des Körpers außerordentlich klein sind im Vergleich zu dem Abstand derselben von einander, so dass selbst von den dichtesten und größten Körpern nur ein verhältnismäßig geringer Theil der Körperchen aufgehalten wird. Wir können die aus allen Richtungen kommenden Ströme von Körperchen bildlich als Licht vorstellen, welches von dem gleichförmig beleuchteten Himmel ausstrahlt. Einen materiellen Körper müssen wir uns als einen Haufen von Atomen denken, die sich in beträchtlichen

Abständen von einander befinden, einem in der Luft schwebenden Insektenschwarm vergleichbar. Aus der Entfernung gesehen wird derselbe als eine schwache Verdunkelung an einer bestimmten Stelle des Himmels erscheinen. Diese Verdunkelung stellt die hemmende Wirkung des materiellen Körpers vor, welche er auf den Flug der Körperchen ausübt. Wenn nun die von dem Schwarm aufgehaltene Menge Licht sehr gering ist, so werden zwei solcher Schwärme nahezu dieselbe Menge Licht aufhalten, einerlei ob sie für den Beobachter neben einander oder hinter einander schweben. Wenn aber ein Schwarm eine beträchtliche Menge Licht aufhält, so wird der zweite weniger aufhalten, weil er von bedeutend weniger Licht getroffen wird. Die Wirkung beider Schwärme, wenn sie für den Beobachter hinter einander schweben, wird daher geringer sein, als die Summe der Wirkungen, die sie einzeln hervorbringen.

»Nun ist aber, wie wir wissen, die anziehende Wirkung der Sonne und der Erde auf den Mond bei Gelegenheit einer Mondfinsternis und zur Zeit des Vollmondes ohne Finsternis nicht merklich verschieden. Dies beweist, dass die Anzahl der Körperchen, die durch Körper von der Größe und Masse der Erde und selbst der Sonne aufgehalten werden, verhältnismäßig gering ist im Vergleich mit der Anzahl derjenigen, die durch die Erde oder die Sonne hindurchgehen, ohne ein einziges Molekül zu treffen. Für die Ströme der ultramundanen Körperchen sind die Erde und die Sonne nur Systeme von im Raume zerstreuten Atomen, welche für den geradlinigen Flug der Körperchen mehr Oeffnungen als Hindernisse darbieten.

»Dies ist die sinnreiche Theorie, durch welche Le Sage die allgemeine Gravitation zu erklären versucht. Wir wollen uns von der Heftigkeit dieses Bombardements, welchem wir fortwährend nach allen Seiten hin ausgesetzt sind, eine Vorstellung zu machen suchen.

»Wir haben gesehen, dass die Sonne nur einen sehr geringen Bruchtheil der Körperchen, die in sie eintreten, zurückhält. Die Erde hält natürlich eine noch viel geringere Menge zurück. Die Menge endlich, die von einem kleinen Körper, etwa einer Kugel von einem Pfund Gewicht, zurückgehalten wird, muss noch ungeheuer viel geringer sein, da die Masse desselben im Vergleich mit der Masse der Erde außerordentlich klein ist.

»Das Gewicht der Kugel oder das Bestreben derselben, sich der Erde zu nähern, wird nach dieser Theorie durch den Ueberschuss der Stöße der von oben her wirkenden Körperchen über die Stöße derjenigen erzeugt, die von unten her wirken, nachdem sie durch die Erde hindurchgedrungen sind. Jede dieser beiden Quantitäten ist ein außerordentlich kleiner Bruchtheil der Bewegungsgröße der Gesammtzahl der

Körperchen, die die Kugel in einer Sekunde durchdringen, und der Unterschied derselben ist wieder ein sehr kleiner Bruchtheil von jeder einzelnen, und doch wird er durch das Gewicht von einem Pfund repräsentirt. Die Geschwindigkeit der Theilchen muss ganz bedeutend größer sein, als die Geschwindigkeit irgend eines Himmelskörpers, da sie andernfalls, wie sich leicht zeigen lässt, als ein widerstehendes Mittel wirken würden, welches die Bewegung der Planeten beeinflussen würde. Die Energie eines bewegten Systems ist aber das halbe Produkt aus der Bewegungsgröße und der Geschwindigkeit. Daher muss die Energie der Körperchen, welche durch ihren Anprall während einer Sekunde die Kugel gegen die Erde treiben, eine Anzahl von Fußpfunden sein, welche gleich der Anzahl von Fuß ist, welche ein Körperchen in einer Sekunde zurücklegt, d. h. nicht weniger als Tausende von Millionen. Dies ist aber nur ein kleiner Bruchtheil der Energie aller Stöße, welche die Atome der Kugel von den zahllosen Strömen von Körperchen erhalten, die dieselbe von allen Richtungen her treffen.

»Die Energie der Körperchen, welche aufgewendet wird, um die gravitirende Eigenschaft eines einzigen Pfundes zu erhalten, beträgt daher Millionen von Millionen Fußpfund in der Sekunde.«

Die Körperatome dachte sich Le Sage als leere Kästen, z. B. Oktaeder oder Würfel, bestehend aus sehr dünnen Stäben. Ein Theil der anprallenden Körperchen wird nun entweder an diesen Stäbchen hängen bleiben oder wenigstens einen Verlust an Bewegungsenergie erleiden, die Schwere müsste also in beiden Fällen im Laufe der Zeit geringer werden. W. Thomson*) versucht diese Schwierigkeit durch Annahme vollkommener Elasticität der Körperchen zu beseitigen. Er schreibt darüber:

»Dann könnte eine Collision gar keine rotatorische Bewegung er-

---

*) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1871—1872; Philos. Mag. **4**, 321, 1873; Zöllner, Wissenschaftl. Abhandl. **1**, 107; Cornelius, Abh. zur Naturw. u. Psychologie. Langensalza 1887, p. 91 (woher auch das obige Citat). Vergl. ferner: Schramm, Die allgemeine Bewegung der Materie als Grundursache der Naturerscheinungen. Wien 1872; Secchi, Die Einheit der Naturkräfte. Deutsch von Schulze. Leipzig 1876; Cornelius, Grundzüge einer Molekularphysik. Halle 1866, ferner l. c. pag. 93 u. ff.; Kerz, Wider den Weltäther. Darmstadt 1881; Langenbeck, Atom und Monade; Bolliger, Anti-Kant. Basel 1882; Huber, Die Forschung nach der Materie. 1877; E. du Bois-Reymond, Die Grenzen des Naturerkennens; J. G. Vogt, Die Kraft. Leipzig 1878; v. Dellingshausen, Grundzüge der Vibrationstheorie der Natur. Reval 1872; Isenkrahe, Das Räthsel der Schwerkraft. Braunschweig 1879; Puschl, Sitzb. d. Wien. Ak. **61**, (2), 1870; Anderssohn, Die Theorie vom Massendruck aus der Ferne. Breslau 1880; A. Schröder, Untersuchungen über den Lichtäther. Progr. d. Gymnasiums zu Stargard in Pommern. 1884; Fritsch, Theorie der Gravitation. Progr. der Realschule, Königsberg 1874.

zeugen; aber wenn die Kastenatome (cage-atoms), welche die irdische Materie constituiren, jedes eine enorm große Masse im Vergleich mit einem der ultramundanen Kügelchen besitzt, wie wir voraussetzen müssen, und wenn die Substanz der letzteren, obschon vollkommen elastisch, weniger starr als die der ersteren wäre, so muss jedes Kügelchen, welches eines der Kastenatome trifft, mit verminderter Translationsgeschwindigkeit zurückkommen (Thomson and Tait's Natural Philosophy. § 301), aber mit einer dem entsprechenden Verminderung der Energie, welche vollständig in Schwingungen seiner eigenen Masse umgewandelt ist. Auf diese Weise wird die von Le Sage's Theorie geforderte Bedingung erfüllt, ohne die neuere Thermodynamik zu verletzen; und in Uebereinstimmung mit Le Sage mögen wir uns hierbei begnügen, ohne zu fragen, was wird aus jenen ultramundanen Körperchen, welche in Collision gewesen sind, sei es mit den Kastensparren (cage-bars) von irdischer Materie oder miteinander; denn für die Gegenwart und die kommenden Jahrhunderte betragen dieselben nur eine unbedeutende Minorität, während die große Majorität noch frisch mit ursprünglicher schwermachender Energie ausgestattet ist, ohne durch den Zusammenstoß verschlechtert zu sein.«

c) Elektricität, Magnetismus und Licht.

Wenn nun schon die einfache Gravitation den Erklärungsversuchen sehr große Schwierigkeiten bietet, so gilt dies in noch höherem Maße von den elektrostatischen, magnetischen und elektrodynamischen Wirkungen. Hier können wir uns nicht einmal eine Vorstellung über den Träger der Kräfte machen. Ein elektrisch geladener oder magnetisirter Körper, ein stromdurchflossener Leiter haben nicht mehr Masse als im unelektrischen bezw. unmagnetischen Zustande; es müssten also, falls die Masse, d. h. Dichte des elektrischen oder magnetischen Fluidums nicht ungemein gering ist, die Atome selbst sein, die die Kräfte ausüben, was wieder aus anderen Gründen, schon der Erklärung des elektrischen Stromes halber, unannehmbar ist.

Geben wir nun aber auch die Existenz ungemein feiner elektrischer und magnetischer Fluida zu, so wird sofort, falls wir die Erscheinungen begreifen wollen, nöthig dieselben aus Atomen bestehend zu denken, schon einzig der Berechnung der Attraktionskräfte halber, welche durch Summirung der Einzelwirkungen auszuführen ist, zur Erklärung der Anhäufung der Elektricität auf der Oberfläche durch gegenseitige Abstoßung der einzelnen Moleküle u. s. w.

Werden weiter auch solche Aetheratome unbeanstandet angenommen, dann wäre ferner deren Verhalten gegenüber den Körperatomen zu

ermitteln, wobei sich alsbald neue Schwierigkeiten ergeben. Die leichte Scheidung und Leitung der Elektricität in den Metallen würde z. B. darauf hinweisen, dass diese Aetheratome zwischen den Körpermolekülen sich ungemein leicht bewegen; die Rotation des ungezahnten Barlow'schen Rades*) spricht dagegen dafür, dass sie im Stande sind, einen kräftigen Druck darauf auszuüben. Die Unipolarinduktion bei um die Axe rotirenden Magneten glaubte Faraday erklären zu können durch Unbeweglichkeit der magnetischen Kraftlinien, andere Versuche lassen das Gegentheil annehmbar erscheinen u. s. w.

Es würde zu weit führen, auch nur die wichtigsten der Theorien dieser Erscheinungen hier zu erwähnen, um so mehr, da eine befriedigende bis jetzt doch nicht gefunden ist**).

Der Anschaulichkeit halber erwähne ich nur einen Mechanismus, welchen Maxwell auf Grund Faraday'scher Ideen zur Erklärung der elektrischen Phänomene ersonnen hat, obschon er später selbst denselben wieder aufgab und überhaupt kein besonderes Gewicht darauf legte.

Das Fundament der Faraday-Maxwell'schen Theorie bildet der Satz, dass, wo immer Elektricität entstehen oder verschwinden mag, dabei stets beide Elektricitäten in gleicher Menge betheiligt sind — oder wie Faraday dies ausspricht, dass absolute Ladung eines Körpers (d. h. mit einer Elektricität, der nicht eine gleiche und entgegengesetzte Menge auf einem andern correspondirt) unmöglich ist.

Die Richtigkeit dieses Satzes wird leicht erkannt bei Construktion der Kraftlinien. Jede Kraftlinie muss an einem Orte endigen, der entgegengesetzt elektrisch ist wie derjenige, von welchem sie ihren Ausgang nimmt, und ein »Induktionsfaden«, d. h. eine von Kraftlinien begrenzte Röhre, welche auf der einen Endfläche die Elektricitätsmenge $+1$ besitzt, besitzt an der andern stets die Menge -1, wie vielfach sie auch gewunden sein mag und wie groß der Unterschied der Ausdehnung der beiden Grenzflächen ist.

Selbst wenn scheinbar die eine Elektricität in einen Körper eingedrungen, von ihm absorbirt ist, befindet sich stets außerhalb gleichviel entgegengesetzte, so dass man nicht hoffen kann, durch Entziehung der eingedrungenen Elektricität dieselbe allein erhalten zu können.

Wird ein elektrischer Körper in eine isolirte leitende Hülle eingeschlossen und diese unelektrisch gemacht, so kann man sie beliebig lange aufbewahren, ohne dass sie eine Spur von Elektrisirung erhält, obschon sich die Elektricität des eingeschlossenen Körpers allmählich zerstreut, also an die Hülle übergehen muss. Offenbar hatte sich auf der Innenseite

*) Vergl. G. Wiedemann, Elektricität. **3**, pag. 183.
) Vergl. G. Wiedemann, Elektricität. **4, (2) p. 1123 u. ff.

der Hülle eine genau gleiche Menge entgegengesetzte Elektricität befunden, die während des Zerstreuungsprozesses neutralisirt worden ist.

Diese Thatsache nun, dass stets beide Elektricitäten in gleicher Menge auftreten und niemals die eine unabhängig von der andern (absolut) gewonnen werden kann, ist ganz analog der entsprechenden Thatsache bei magnetischen Erscheinungen, so dass man dazu geführt wird, auf eine gewisse Verwandtschaft des Wesens beider Erscheinungen zu schließen.

Faraday wurde durch die Analogie dazu bestimmt, den elektrischen Zustand ebenfalls auf eine Polarisation der Moleküle zurückzuführen, wie den magnetischen. Da nun aber die elektrischen Körper nicht wie Magnete je zwei Pole besitzen, so kann diese Polarisation nicht in dem Körper selbst vorhanden sein, sondern nur in dem Medium außerhalb. Man muss sich, um auf Grund dieser Hypothese die Thatsachen erklären zu können, denken, dass jeder Induktionsfaden wie ein magnetischer Stahldraht im Innern polarisirt ist, derart, dass, falls man ihn isoliren könnte, das eine Ende nach außen hin positiv elektrisch wirkte, das andere negativ, entsprechend den Polen des magnetisirten Stahldrahtes. So wie nun in bekannter Weise eine magnetische Masse aus magnetisch polarisirten Molekülen zusammengesetzt zu denken ist, so ist hier der ganze von Kraftlinien eingenommene Raum außerhalb des Körpers als von elektrisch polarisirten Molekülen erfüllt zu betrachten, deren Polarisationsaxen die Richtung der Kraftlinien angeben und deren elektrisches Moment durch das an dem betreffenden Punkte herrschende Gefälle des Potentials bestimmt ist.

Während also nach der gewöhnlichen Theorie durch Elektrisiren der Zustand des betreffenden Körpers selbst geändert ist (insofern er mehr oder weniger von elektrischem Fluidum erhalten hat), ist nach Faraday's Theorie gerade umgekehrt der Zustand des umgebenden isolirenden Mediums geändert worden (seine Moleküle sind polarisirt), während der des Körpers selbst völlig unverändert geblieben ist. Ist diese Ansicht richtig, so muss, wie schon Faraday erkannte, die Natur des umgebenden Mediums von wesentlichem Einfluss sein auf die elektrische Capacität eines Körpers, und die Experimente haben diese Folgerung aufs beste bestätigt. Die Capacität eines Conduktors ist wesentlich größer, wenn derselbe von Schwefel oder Glas umgeben, als wenn er frei in Luft aufgestellt ist, denn für gewöhnliche Condensatoren ist dies leicht nachzuweisen, und ein isolirter Conduktor kann ebenfalls als eine Belegung eines Condensators betrachtet werden, dessen andere Belegung von den Wänden des Zimmers gebildet wird.

Wenn nun aber das Dielektricum wie ein Magnet polarisirt ist, so befindet es sich in einem Zwangszustand, insofern je zwei entgegen-

gesetzt geladene Seiten zweier Moleküle sich anziehen, wodurch ein Zug in der Richtung der Kraftlinien bedingt wird und nebeneinander liegende gleichartige Pole sich abstoßen, wodurch ein Druck in Richtungen senkrecht zu den Kraftlinien erzeugt wird.

Kann das Medium diesen Zwangszustand aushalten, so ist es ein vollkommener *Isolator*, giebt es dagegen nach, d. h. gestattet es der Elektricität mit mehr oder weniger Widerstand den Durchgang, so ist es ein *Leiter*. Der Zwangszustand eines elektrischen Körpers lässt sich also sehr wohl vergleichen mit dem eines elastischen Körpers, der eine gewisse Verschiebung erlitten hat. Der elastischen Verschiebung entspräche dann eine *elektrische Verschiebung*. Während nun aber bei der Deformation eines elastischen Körpers eine sichtbare Verschiebung

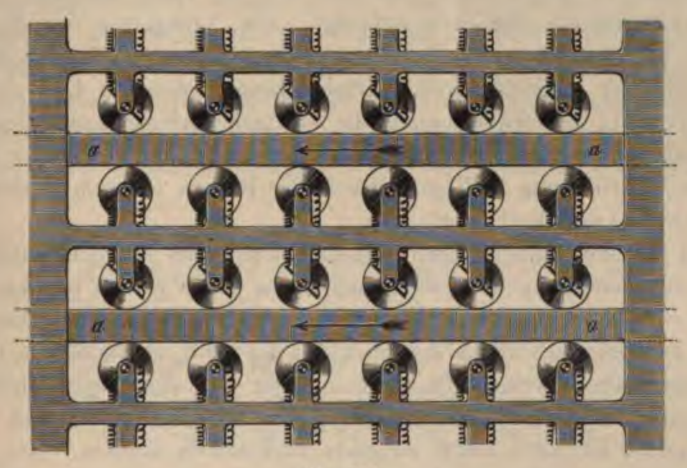


Fig. 524.

der Theilchen eintritt, so ist bei elektrischer Ladung nicht die mindeste Veränderung des Ortes der einzelnen Theilchen zu beobachten, die Verschiebung muss somit nicht auf die Moleküle selbst, sondern auf das *Medium zwischen den Molekülen* bezogen werden, welches wir auch zur Erklärung der Lichterscheinungen als vorhanden betrachten und als Aether bezeichnen. Durch die Verschiebung des Aethers in einem Dielektricum müssen die Moleküle desselben gewissermaßen elastisch deformirt werden, so dass sie in einen Spannungszustand gerathen, der eben das Wesen der elektrischen Polarisation ausmacht.

Man könnte sich hiervon eine Vorstellung bilden durch folgenden Mechanismus: Man denke sich die Moleküle repräsentirt durch Paare von Zahnrädern (Fig. 524), welche lose auf feststehende Axen aufgesteckt sind und paarweise durch je zwei elastische Spiralfedern in Verbindung stehen. Der Aether werde repräsentirt durch Zahnstangen (*aa*, *aa*),

welche in die Zahnräderpaare eingreifen. Eine elektrische Verschiebung entspräche einer Verschiebung dieser Zahnstangen etwa in der Richtung der Pfeile. Die Federn der Räder werden dadurch theils ausgezogen, theils zusammengedrückt, und die gesammte kinetische Energie in potentielle Energie (elastische Spannung) umgesetzt. Würde die treibende Kraft (elektromotorische Kraft) beseitigt, so würde auch die Verschiebung wieder rückgängig und der Spannungszustand (dielektrische Polarisation) wieder verschwinden*).

Je höher die Spannung der Federn anwächst, um so schwieriger wird die Verschiebung, und schließlich muss ein Gleichgewichtszustand eintreten, welcher dem Gleichgewichtszustand entspricht, in welchem sich ein elektrisch geladener Körper befindet. Die Federn seien nun nicht direkt an den Rädern, sondern, wie die Figur andeutet, an lose damit verbundenen Stäbchen befestigt. Ein Nachgeben der Stäbchen, welches Verschwinden der Spannung unter Bildung von Wärme bedingt, entspräche der gleichfalls von Wärmebildung begleiteten Leitung der Elektricität, insofern nunmehr die elektromotorische Kraft den Spannungszustand stets wieder herzustellen sucht und so eine immer weitergehende Verschiebung bedingt. Bruch der Federn entspräche dem Falle der disruptiven Entladung.

Soll die Verschiebung in infinitum fortgesetzt werden können, so würde dies bedingen, dass die Zahnstangen keine Enden besitzen, d. h. wieder in sich zurückkehren, geschlossene Bänder bilden. Diese Annahme bedingt aber dann die weitere, dass auf elektrischem Gebiete eine begrenzte Verschiebung nicht möglich ist, dass jeder elektrische Strom eine in sich zurücklaufende Bahn besitzen muss und ungeschlossene Ströme somit nirgends vorkommen können. Die Bewegung der Elektricität (des Aethers) wäre also in dieser Hinsicht vollkommen der einer incompressiblen Flüssigkeit zu vergleichen. An allen Punkten eines Stromfadens muss die Stromintensität die gleiche sein, gleichgültig, ob derselbe durch einen Leiter hindurchführt oder durch ein Dielektricum. Der Unterschied besteht nur darin, dass, wenn die Strombahn nur aus Leitern gebildet ist, die Strömung, constante elektromotorische Kraft vorausgesetzt, sich in infinitum fortsetzt; wenn dagegen Unterbrechungen durch Isolatoren vorkommen, der Strom nur so lange andauert, bis die geweckte Gegenkraft der elektromotorischen Kraft gerade das Gleichgewicht hält.

Würde man z. B. folgenden in Fig. 525 angedeuteten Versuch ausführen, nämlich die elektrisirte Kugel *a* zwischen den zwei entgegen-

*) Siehe auch Odstrčil, Ueber den Mechanismus der Fernewirkung elektrischer Kräfte. Wien. Sitzb. 88, 2, 1883 und H. Hertz, Sitzb. d. Berl. Ak. 1888, 7.

gesetzt geladenen Kugeln b und c in der Richtung des Pfeils verschieben (Convektion)*), so würde sich die elektrische Verschiebung durch das ganze mit den beiden Kugeln in Verbindung stehende System hindurch fortsetzen, in dem spiralig gewundenen Draht d fände metallische

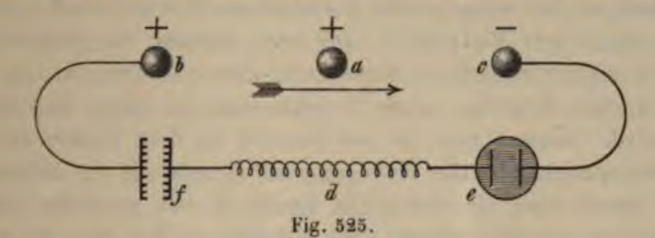


Fig. 525.

Leitung statt unter Verwandlung der Energie in Wärme, in der rechts angedeuteten Zersetzungszelle e elektrolytische unter Bildung von chemischer Energie und in dem Entladungsapparat f links disruptive unter Erzeugung von Licht. Würde mit einer Magnetnadel die Stromintensität gemessen, so würde sie überall dieselbe sein. Wenn wir nun aber elektrische Strömung in einem Drahte als eine Bewegung des Aethers

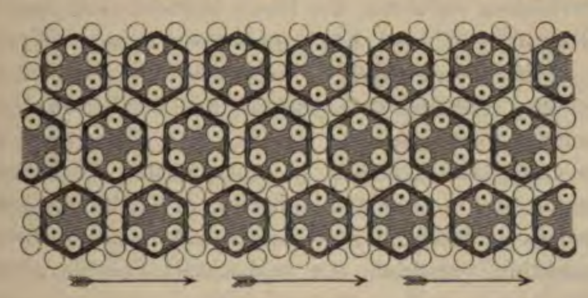


Fig. 526.

zwischen den Molekülen desselben auffassen, dann müssen wir auch zugeben, dass das den Draht umgebende Medium in gewissem Maße durch diese Strömung in Mitleidenschaft gezogen wird. Am einfachsten lässt sich hiervon in folgender Weise (Fig. 526, nach Maxwell mit einigen Aenderungen) eine Vorstellung gewinnen.

Man denke sich die Moleküle ersetzt durch Riemen, welche in sich geschlossen über je sechs in einem regelmäßigen Sechseck stehende Rollen geführt sind und den Aether repräsentirt durch lose Rollen, die nur die Riemen, nicht einander gegenseitig berühren.

Man denke nun, die unterste Reihe der kleinen Rädchen, welche dem Aether des vom Strom durchflossenen Drahtes angehören mögen, in der Richtung der Pfeile bewegt, so werden sie bewirken, dass die an-

*) Vergl. auch Röntgen, Sitzb. d. Berl. Ak. 1888, 23.

grenzenden Moleküle (Riemen) im Sinne der eingezeichneten Pfeile rotiren, die zwischen denselben befindlichen kleinen Rädchen kommen ebenfalls zur Rotation, verändern aber ihre Lage nicht im mindesten, so dass also durch die elektrische Verschiebung im Drahte keine elektrische Verschiebung in dem umgebenden Dielektricum bewirkt wird, sondern nur eine Rotation der Moleküle. Die erste Schicht von Molekülen setzt alsbald die zweite Schicht in Bewegung, diese die dritte u. s. f., so dass in sehr kurzer Zeit das ganze Dielektricum an dieser Bewegung betheiligt wird. Gesetzt nun, es sei parallel zu dem Drahte ein zweiter Draht aufgespannt und die Bewegung sei gerade bis zu diesem fortgeschritten, dann wird sie durch ihn hindurch sich zunächst nicht fortsetzen können, sondern anstatt die Moleküle in Drehung zu versetzen, die kleinen Zwischenrädchen zum Rollen bringen, d. h. eine elektrische Verschiebung oder Strömung erzeugen, welche derjenigen im primären Drahte gerade entgegengesetzt gerichtet ist. Es ist dies der Schließungsinduktionsstrom. Erst wenn die Moleküle allmählich — je nach dem Widerstande des Leiters — die Rotationsbewegung ebenfalls und mit gleicher Geschwindigkeit angenommen haben, wird das Rollen der Zwischenrädchen aufhören, der Draht befindet sich jetzt in dem Zustand, den Faraday den elektrotonischen nennt. Würde der primäre Strom plötzlich unterbrochen, so würde aus gleichem Grunde die Rotationsbewegung der Moleküle jenseits des inducirten Drahtes nicht sofort gehemmt werden, und da nun auf dem diesseitigen Gebiete die Rotationsbewegung erloschen ist, so muss wieder ein Rollen der Zwischenrädchen im Drahte eintreten und zwar in der Richtung des früheren primären Stromes — analog der Oeffnungsinduktion. Der Bewegung im Zwischenmedium entspricht der beobachtete Energieverlust*).

Die Schließungs- und Oeffnungsinduktion sind hiernach durchaus zu vergleichen den Kräften, welche an der Kuppelung zwischen einem Motor und einer Arbeitsmaschine auftreten, das eine mal wenn der Motor plötzlich in Gang gesetzt wird, das andere mal wenn er rasch gestoppt wird und die Räder der Arbeitsmaschine vermöge ihrer Trägheit die Bewegung noch fortzusetzen streben.

Die Drehungsaxen der in der Umgebung eines vom Strome durchflossenen Leiters rotirenden Moleküle (welche auch als Wirbel aufgefasst werden können) fügen sich zu Linien zusammen, welche als magnetische Kraftlinien bekannt sind. Längs diesen Kraftlinien muss, ähnlich wie bei den elektrischen, ein Zug herrschen und senkrecht dazu ein Druck, den man sich in diesem Fall durch die Centrifugalkraft der Wirbel erzeugt denken kann.

---

*) Vergl. Mascart u. Joubert, Lehrb. d. Elektr. u. d. Magn., deutsch von Levy. 1886, I, 469.

Bewegung eines Leiters im magnetischen Felde, d. h. in einem Medium, dessen Moleküle in der angedeuteten Weise (um die magnetischen Kraftlinien) in Rotation begriffen sind, muss ebenfalls Induktion hervorrufen, da die auf der Vorderseite befindlichen Wirbel zusammengedrückt werden, somit deren Geschwindigkeit vergrößert werden muss; während umgekehrt diejenige der hinter dem Drahte befindlichen abnimmt, also zu beiden Seiten eine Geschwindigkeitsdifferenz entsteht, welche ein Rollen der Zwischenrädchen, d. h. eine Strömung des Aethers bedingt.

Würden entgegengesetzte Ströme sehr rasch alternirend einander folgen, so würden sich die entsprechenden entgegengesetzten Rotationen wellenartig durch das Dielektricum fortpflanzen — wir gelangen zur elektromagnetischen Theorie des Lichtes*).

Fitzgerald (1885) sucht die Eigenschaften des elektrisch und magnetisch gespannten Aethers darzustellen durch ein System in derselben Ebene drehbarer Räder, welche durch elastische Bänder mit einander verbunden sind, derart dass, wenn eines gedreht wird, gleichzeitig auch alle übrigen in Drehung kommen. In einem leitenden Raume fehlen die elastischen Bänder.

Entfernt man bei den auf einer Linie liegenden Rädern die Bänder, setzt die Räder zu beiden Seiten in entgegengesetzte Drehung und legt nun die Bänder wieder auf, so erhalten diese in ihren beiden Hälften verschiedene Spannung — dielektrische Polarisation. Reißen sie durch, — tritt Entladung ein — so pendeln die äußeren Räder, falls sie nur geringen Widerstand finden, mehrmals hin und her, die Entladung ist oscillatorisch; reißen aber die Bänder nicht plötzlich durch, sondern tritt nur durch Gleiten derselben unter Reibung allmähliches Nachlassen der Spannung ein, so ist die Entladung nicht oscillatorisch. Den Drehaxen der Räder zu beiden Seiten der Linie entsprechen die magnetischen Kraftlinien.

Werden die Räder längs einer geraden Linie rhythmisch hin- und herbewegt, so pflanzt sich in dem umgebenden Rädersystem die Bewegung wellenartig fort, wobei an jeder Stelle sowohl Drehung der Räder — magnetische Polarisation, wie Spannung der Kautschukbänder — dielektrische Polarisation — stattfindet.

Das Modell lässt sich übrigens nicht zur Darstellung der Erscheinungen im Raume benutzen und erklärt auch nicht die ponderomotorischen Wirkungen.

Lodge (1876) stellt einen elektrischen Strom dar durch eine Schnur

*) Siehe O. Tumlirz, Elektromagnetische Theorie des Lichtes. Leipzig, Teubner, 1883. Ferner H. Hertz, Elektrodynamische Wellen im Luftraume, Wiedem. Ann. **34**, 609, 1888.

ohne Ende, welche über vier in einem Rechteck stehenden Rollen läuft. Zwischen zwei (Fig. 527 *A*, *B*) derselben sind mit einiger Reibung auf dieselbe Perlen aufgeschoben, welche durch elastische Fäden in ihrer Lage gehalten werden. Verschiebt man die Schnur, so werden zunächst die Perlen mitgenommen und die Fäden mehr und mehr gespannt, bis ihre elastische Rückwirkung gerade gleich der die Schnur antreibenden Kraft ist. Es entspricht dies der Ladung eines Condensators. Lässt man die Schnur wieder los, so wird sie durch die Spannung der Fäden nach einigen Oscillationen wieder in ihre Anfangslage zurückgeführt. Dies entspricht der oscillatorischen Entladung des Condensators. Ist die Reibung der Perlen nicht genügend, so gleiten sie langsam längs der Schnur, und wenn die treibende Kraft gleichmäßig fortwirkt, so kommt die Schnur in gleichmäßigen langsamen Umlauf: es entsteht ein schwacher elektrischer Strom, das Dielektricum des Condensators ist kein vollkommener Isolator, sondern nur ein schlechter Leiter. Sind einige Perlen fest, während andere gleiten können, so entspricht das Modell einem Dielektricum mit eingemengten leitenden Partikelchen, welche eine Rückstandsbildung veranlassen, ähnlich wie sie auch durch das Modell auf Seite 529 Bd. I. dargestellt wird.

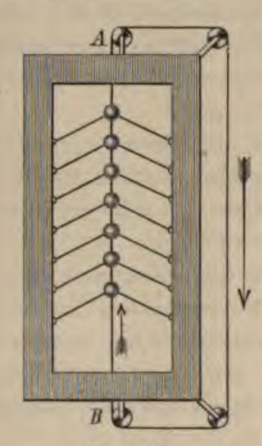


Fig. 527.

Würden die elastischen Fäden beseitigt und die Perlen einfach von dem Seile mitgeführt und an einem Punkte abgestreift, so entspräche dies der Fortführung eines Jons bei der Elektrolyse. Eine zweite sich entgegengesetzt bewegende Schnur würde dann die Bewegung des zweiten Jons darstellen. Das Abstreifen der Perlen könnte durch eine anstreifende Feder bewirkt werden. Ehe dieselbe im Stande ist eine Perle abzulösen, wird sie zunächst angespannt werden; es tritt Polarisation ein, man hat einen elektrolytischen Condensator u. s. w.

Nach Hankel*) bestehen die elektrischen Vorgänge in kreisförmigen Schwingungen des Lichtäthers.

Reynard**) sucht die elektrodynamischen Wirkungen durch Aetherwirbel zu erklären. Aehnlich Moutier***).

Nach Edlund†) erklären sich die elektrischen Ströme durch Aether-

*) Pogg. Ann. **126**, 440, 1865 u. **131**, 607, 1867; Wiedem. Elektr. **4**, (2) 1136.

) Ann. de Chim. et de Phys. **19, (4) 272, 1870.

***) Ann. de Chim. et de Phys. **4**, (5) 267, 1875.

†) Arch. sc. phys. nat. **43**, 209, 297, 1872; Pogg. Ann. Ergbd. **6**, 95, 241, 1873; Pogg. Ann. **148**, 421, **149**, 87; Wiedem. Elektr. **4**, (2) 1146.

ströme, wobei angenommen wird, dass sich die Aethermoleküle nach dem Gesetze des umgekehrten Quadrats der Entfernung abstoßen und von materiellen Molekülen in verschiedenem Grade angezogen werden.

Loschmidt*) und G. Schmidt**) vergleichen, wie es auch schon früher geschehen war, elektrische Ströme mit Wasserströmen.

Bjerknes***) weist auf die Analogie der magnetischen Wirkungen mit den Wirkungen von in Wasser oscillirenden und pulsirenden Körpern hin.

W. Thomson****) vergleicht die Magnetkraftlinien mit den Stromlinien bei Wärmeleitung.

v. Helmholtz†) macht auf die Analogie der Differentialgleichungen der Hydrodynamik und Elektrodynamik aufmerksam.

Euler††) und ähnlich Challis†††) nehmen eine Strömung längs der Kraftlinien eines Magneten an, welche durch den Nordpol in den Magneten ein-, durch den Südpol austritt.

Élie††††) weist darauf hin, dass sich zwei (mindestens zehnmal in der Sekunde) rotirende Kugeln in Wasser bei gleichgerichteter Rotation abstoßen, bei entgegengerichteter anziehen.

Zwei übereinander um die gleiche Axe in gleichem Sinne rotirende Kugeln ziehen sich an.

Ein Dielektricum könnte man sich aus solchen rotirenden Kugeln, deren Rotationsaxen die Kraftlinien sind, zusammengesetzt denken.

Rowland*†) betrachtet die elektrischen Ströme als analog den Wirbeln von Wirbeln in einer Flüssigkeit.

Cornelius*††) sieht das Wesen der elektrischen Erscheinungen in Undulationen des Aethers u. s. w.

Auch Lorenz*†††) reducirt die elektrischen Erscheinungen auf Bewegungen des Lichtäthers.

Wie schon Faraday vermuthete, scheinen in der That die optischen Phänomene mit den elektrischen in innigem Zuzammenhange zu stehen

---

*) Wien. Ak. Ber. **58,** (2) 596, 1868. **) Ibid. **86,** (2) 1882.

***) Nature **24,** 360, 1881; Compt. rend. **93,** 303, 1881.

****) Phil. Mag. **7,** (4), 502 und **8,** 42, 1854.

†) Crelle's Journ. **55,** 1, 1859.

††) Briefe, deutsch von Kries. 1794, **3.** Brief 190—197.

†††) Phil. Mag. **43,** (4) 401, 1872.

††††) Journ. de Phys. **1,** (2) 71, 1882.

*†) Am. Journ. of Math. **3,** 226, 1881.

*††) Cornelius, Versuch einer theoretischen Ableitung der elektrischen und magnetischen Erscheinungen. Leipzig 1855; Grundzüge einer Molekularphysik. Halle 1866, pag. 111; Zur Molekularphysik. Halle 1875, pag. 66 und Abh. z. Naturwiss. u. Psychologie. Langensalza 1887, pag. 76.

*†††) Pogg. Ann. **131,** 243, 1867.

und sie weisen in noch höherem Maße als diese darauf hin, dass der Weltraum mit einer äußerst feinen Materie, dem Aether, erfüllt sein muss. Die früher allgemein angenommenen Ansichten von Newton (1669), welche man als Emanationstheorie bezeichnet, und welchen zufolge das Licht ein feines, aus den Körpern ausströmendes Medium sein sollte, haben sich im Laufe der Zeit nicht bewährt und können als definitiv widerlegt gelten. Sehr viele Erscheinungen sprechen, wie bekannt, dafür, dass das Licht eine wellenförmige Bewegung des Aethers sei, doch stößt auch diese Ansicht, die Undulationstheorie, noch auf so viele Schwierigkeiten, dass sie ebenfalls nicht als die wahre Beschreibung der thatsächlichen Verhältnisse gelten kann.

Bereits Grimaldi (1665) war der Ansicht, dass die hellen und dunkeln, durch Beugung entstehenden Streifen zu vergleichen seien den Wellen, die entstehen, wenn ein Stein ins Wasser geworfen wird.

Huygens (1678) versuchte die Lichterscheinungen durch Wellenbewegungen in einem feinen elastischen Medium zu erklären, und nach Entdeckung der Polarisation durch Malus (1808) wurde Thomas Young (1817) zur Aufstellung der Theorie transversaler Schwingungen geführt, wie sie heute noch allgemein angenommen wird, welche aber zur Voraussetzung hat, dass der Aether nicht ein gasförmiger oder flüssiger, sondern ein fester Körper ist oder sich wenigstens wie ein solcher verhält. (Vgl. Seite 243 Bd. I.)

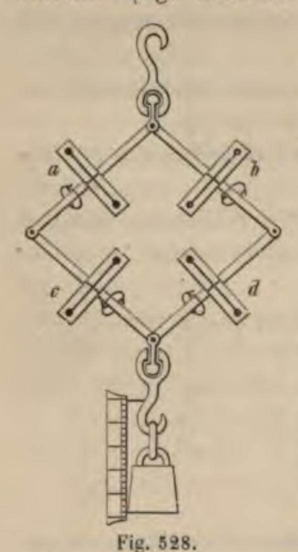


Fig. 528.

Die eigentliche Ausbildung der Undulationstheorie verdankt man Fresnel, welcher im Jahre 1821 ebenfalls die Hypothese der Transversalschwingungen annahm. Er denkt sich den Aether als einen sehr feinen Stoff, dessen Atome im Verhältnis zu ihren Entfernungen ungemein klein sind.

W. Thomson (1884) sucht die elastischen Eigenschaften des Aethers durch in demselben stattfindende Wirbelbewegungen zu erklären. Er geht dabei aus von einem System von vier Kreiseln a, b, c, d, Fig. 528, deren Axen durch Gelenke zu einem Rhombus verbunden sind, der oben und unten, ähnlich wie eine Federwage, mit Haken zum Aufhängen beziehungsweise Anhängen von Gewichten versehen ist, und, wenn die Kreisel rotiren, thatsächlich auch wie eine Federwage gebraucht werden kann. Seine eigenen Worte sind (nach der Naturw. Rundschau):

»Das gyrostatische System bildet einen elastischen, festen Körper,

welcher die Faraday'sche magnetisch-optische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zeigen kann. . . . . Das gyrostatische Modell der Federwage ist so angeordnet, dass es im Ganzen das Moment Null hat und also nichts beiträgt zu der Faraday'schen Rotation; bei dieser Anordnung illustrirt das Modell den Lichtäther in einem von der magnetischen Kraft nicht beeinflussten Felde. Aber nun möge dem verbundenen Gelenkquadrate eine verschiedene Rotationsgeschwindigkeit ertheilt werden um die Axe der beiden hervorragenden Stäbe, so dass es ein resultirendes Moment rund um eine gegebene Linie durch das Trägheitscentrum des Systems giebt, und mögen die veränderten Paare der Hakenstäbe im Modell . . . . benutzt werden als Verbindungen zwischen Millionen Paaren von Theilchen wie vorher, und es seien die Linien der resultirenden Momente alle ähnlich gerichtet. Wir haben nun ein elastisches, festes Modell, welches die Eigenschaft haben wird, dass die Richtung der Schwingungen in Wellen geradliniger Schwingungen, die durch dasselbe fortgepflanzt werden, sich drehen wird um die Fortpflanzungslinie der Wellen, gerade so wie Faraday's Beobachtung beweist, dass es der Fall ist bei der Linie der Lichtschwingung in einem dichten Medium zwischen den Polen eines kräftigen Magneten. Der Fall, dass die Wellenstirn senkrecht ist zu den Linien des resultirenden Moments (d. h. dass die Fortpflanzungsrichtung parallel ist diesen Linien), entspricht in unserem mechanischen Modell dem Falle, dass das Licht sich bewegt in der Richtung der Kraftlinien in einem magnetischen Felde.«

Thomson sucht nun weiter das feste System durch ein flüssiges zu ersetzen.

»Denken wir uns nun, dass die ganze Flüssigkeit eingeschlossen ist in einem unendlich großen, starren Gefäße und es seien in der Flüssigkeit in einem unendlichen Abstande von irgend einem Theile des Gefäßes zwei durchbohrte, feste Körper, durch welche irrotationelle Cirkulation stattfindet, in Ruhe nahe bei einander. Die resultirende Bewegung der Flüssigkeit, welche herrührt von den zwei Cirkulationen, wird einen Flüssigkeitsdruck auf die beiden Körper erzeugen, welcher, wenn er nicht im Gleichgewicht gehalten wird, sie veranlassen wird, sich zu bewegen. Die Kraftsysteme, welche erforderlich sind, sie an der Bewegung zu hindern, werden gegenseitige und entgegengesetzt sein und dieselben, nur von umgekehrter Richtung, wie die gegenseitigen Kraftsysteme, die nothwendig sind, um zwei Elektromagnete in Ruhe zu halten, welche sich unter folgenden speziellen Verhältnissen befinden. Die beiden Elektromagnete müssen von derselben Gestalt und Größe sein, wie die beiden Körper und in denselben relativen Stellungen sich befinden und bestehen aus unendlich dünnen Schichten elektrischer Ströme in den Oberflächen der festen Körper, welche die höchsten dia-

magnetischen Eigenschaften besitzen — mit anderen Worten unendlich geringe Durchgängigkeit. Die Vertheilung des elektrischen Stromes über jeden Körper kann jede beliebige sein, welche die Bedingung erfüllt, dass der Gesammtstrom durch irgend eine geschlossene Linie, welche an der Oberfläche einmal durch die Oeffnung gezogen ist, gleich ist $\frac{1}{4}\pi$ der Cirkulation durch die Oeffnung in dem analogen hydrokinetischen Modell.

»Man könnte sich vorstellen, dass die so durch die Flüssigkeitsbewegung erklärte Fernwirkung als eine Grundlage dienen könnte für eine Theorie des Gleichgewichtes und der Schwingungen der elastischen festen Körper und des Durchgangs von Wellen, ähnlich denen des Lichtes durch ein ausgedehntes quasi elastisches Medium. Aber leider ist das Gleichgewicht im Wesentlichen ein unbeständiges, sowohl in dem Falle der Magnete und ungeachtet des Umstandes, dass die Kräfte entgegengesetzt gerichtet sind, als auch in dem analogen hydrokinetischen Modell, wenn die verschiedenen beweglichen Körper (zwei oder beliebig viele) relativ so aufgestellt sind, dass sie im Gleichgewicht sind. Wenn wir aber die durchbohrten Körper mit Cirkulation durch dieselbe in dem hydrokinetischen System durch vereinte starre Verbindungsglieder verbinden, können wir sie zu Gruppen von stabilem Gleichgewicht arrangiren. So können wir ohne Flugräder, sondern mit Flüssigkeitscirkulationen durch Oeffnungen ein Federwagenmodell machen oder ein Lichtäthermodell entweder ohne oder mit der Rotationsqualität, welche dem des wirklichen Lichtäthers im magnetischen Felde entspricht — kurz wir können alles machen mittelst der durchbohrten festen Körper mit Cirkulationen durch dieselben, was wir mittelst gegliederter Gyrostaten machen konnten.«

Graetz*) zeigt, dass aus den Beobachtungen von Kundt**) sich ergiebt, dass im Eisen die Durchmesser der Molekularwirbel viel größer sein müssen als in nicht magnetischen Substanzen. Unter der Annahme, dass sie gerade gleich dem Molekulardurchmesser seien, ergibt sich, dass die Dichtigkeit des Aethers kleiner sein muss als $90 . 10^{-17}$. Aus einer Formel von W. Thomson***) berechnet er ferner als andern Grenzwerth $0{,}1 . 10^{-17}$. Hiernach würde schon in einer Höhe von 33 Meilen die Luft dieselbe Dichte haben wie der freie Aether.

Bezüglich der Amplitude der Lichtschwingungen findet Graetz:

---

*) Wiedem. Ann. **25**, 165, 1885.

) Kundt, Ueber die Brechungsexponenten der Metalle, Wiedem. Ann. **34, 469, 1888. Für weißes Licht sind dieselben für *Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Ni, Bi* beziehungsweise 0,27, 0,58, 0,65, 1,64, 1,73, 2,01, 2,26.

***) Trans. Roy. Soc. Edinb. **21**, 57, 1854.

»Die Amplitude von kräftigem Sonnenlicht an der Erdoberfläche ist größer oder gleich $6 . 10^{-10}$ cm.

»Da in festen und flüssigen Körpern der Abstand der Moleküle (und ihre Größe) kleiner ist, als 10^{-8} cm, so sieht man, dass die Amplituden der Lichtschwingungen höchstens etwa hundert Mal geringer sind, als diese Abstände. Mithin müssten Lichtstrahlen von höchstens der 2500-fachen Intensität des Sonnenlichtes (an der Erdoberfläche) in festen und flüssigen Körpern schon wesentlich anderen Absorptionsverhältnissen unterliegen. Für sie wäre die Durchsichtigkeit vermuthlich eine relativ viel geringere. Andererseits ist auch daraus ersichtlich, dass bei den verhältnismäßig schwachen Intensitäten, mit denen wir es zu thun haben, die Absorptionsfähigkeit der Medien unabhängig von der Intensität des Lichtes ist.«

Viele Schwierigkeiten bereitet die Ermittelung des Verhaltens des Aethers zu den Körperatomen, aus welchen sich Dispersion, Absorption, Fluorescenz u. dergl. erklären lassen, worauf ebenfalls bereits Fresnel hinweist. Auch die zahlreichen neueren Untersuchungen von Sellmeier, v. Helmholz, Ketteler, Lommel, Voigt u. A.*), auf welche hier nur hingewiesen werden soll, haben diese Frage noch nicht zum Abschluss gebracht.

Cauchy und Ampère dachten sich die Körperatome als materielle Punkte, durch welche in ihrer Nähe der Aether verdichtet würde.

Allein zur Erklärung der zahlreichen übrigen physikalischen Eigenschaften sind punktförmige Atome durchaus unzureichend und schon Redtenbacher**) machte darauf aufmerksam, dass auch die optischen Erscheinungen durchaus nicht durch diese Annahme erklärbar sind.

Redtenbacher's Dynamiden sind ausgedehnte Atome mit Aetherhüllen. Er äußert sich darüber:

»Da wir ein Dynamidensystem mit Elasticitätsaxen voraussetzen, so müssen wir nothwendig die Atome als kleine Körperchen, von bestimmter, wenn auch unbekannter Gestalt betrachten, denn nur, wenn die Atome axige Gestalt haben und nicht bloße Punkte oder Kügelchen sind, kann im Gleichgewichtszustand eine ungleiche Elasticität nach verschiedenen Richtungen vorhanden sein. Cauchy legt seinen Untersuchungen ein aus Körperpunkten bestehendes Medium zu Grunde, nimmt aber gleichwohl an, dass die Elasticität um jeden Punkt herum nach verschiedenen Richtungen verschieden sei. Dies ist ein Widerspruch, ist eine Unmöglichkeit, daher eine schwache Seite von Cauchy's Theorie.«

---

*) Siehe Ketteler, Theoretische Optik. Braunschweig 1885; Verdet, Vorlesungen über Optik. Deutsch von F. Exner. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1881—87 und Stokes, Das Licht. Leipzig 1888.

**) Das Dynamidensystem, Grundzüge einer mechanischen Physik. 1857.

Nach Redtenbacher hätte man sich also schwere Atome zu denken, welche sich gegenseitig anziehen, indess stärker als nach dem Newtonschen Gravitationsgesetz, und rings um jedes eine Hülle von Aetheratomen, welche sich gegenseitig abstoßen, während umgekehrt zwischen ihnen und den Körperatomen anziehende Kräfte thätig sind. Der Raum zwischen den Aetherhüllen wird als absolut leer angenommen. Vereinigen sich mehrere Körperatome zu einer chemischen Verbindung, so werden sie von einer gemeinsamen Aetherhülle umschlossen. Die gegenseitige Einwirkung zweier solcher Atomsysteme (Dynamiden) berechnet sich aus den Wirkungen ihrer einzelnen Theile. Durch äußere Ursache können die Dynamiden in verschiedene schwingende und rotirende Bewegungen versetzt werden, wodurch dann die verschiedenen Erscheinungsformen der Energie ihre Erklärung finden.

Eine interessante Frage, welche sich hieran schließt und welche schon von Fresnel, Fizeau u. A. aufgeworfen wurde, ist die, ob sich der Aether mit der Erde im Weltraum fortbewege oder ob die Erde für den Aether durchlässig sei. Neuerdings wurde dieselbe von H. A. Lorentz (1886) wieder aufgegriffen und durch sorgfältige Experimentaluntersuchungen zu lösen versucht, doch noch ohne entscheidendes Resultat.

d) Cohäsion, Elasticität und Wärme.

Wenn wir zurückgreifen auf die bereits auf Seite 345 behandelten Gründe, die uns zunächst zur Annahme einer Molekularconstitution der Materie drängen, so ist ohne weiteres klar, weshalb die ersten Vorstellungen über die gegenseitige Einwirkung der Moleküle auf einander ebenso gedacht wurden, wie die Wirkung, welche ein Mensch auf einen anderen ausüben kann. Die Körperchen konnten nur durch gegenseitige Berührung Kraftwirkungen auf einander ausüben und, welcher Art diese waren, hing von den speziellen Formen der Gestalt der Greiforgane ab. Diese Ansichten sind denn wiederholt auch später aufgetaucht, wie z. B. nach Borelli die Luft aus cylindrischen, verästelten oder blattförmigen Molekülen bestehen sollte, Wasser aus behaarten u. s. w.

Derartige Hypothesen haben den Vortheil, dass sie leicht begreiflich sind (vgl. Seite 342); wir sind im Stande uns in Gedanken an Stelle eines solchen Atoms zu versetzen und durch unsere eigene Körperkraft ähnliche Wirkungen auszuüben, allein sie reduciren die complicirten Naturerscheinungen nicht auf einfachere, sondern auf noch complicirtere und können deshalb nicht als befriedigend angesehen werden, denn die einfachen Naturgesetze müssen, wenn überhaupt, nothwendig auf einen einfachen Mechanismus zurückzuführen sein und eine Hypothese erscheint deshalb um so wahrscheinlicher, je einfacher sie ist.

Die anschaulichen Vorstellungen von der gegenseitigen Wirkung durch Berührung wurden aufgegeben, als man sich nach den Entdeckungen Newton's gewöhnte, auch eine Kraftwirkung durch einen leeren Raum hindurch für etwas natürliches, begreifliches zu halten.

Bereits Newton selbst übertrug seine Gravitationstheorie auch auf die Molekularerscheinungen.

»Ich möchte aus der Cohäsion der Körper schließen, dass sich die Theilchen derselben mit einer Kraft anziehen, welche in der Berührung selbst sehr groß ist, in geringer Entfernung verschiedene chemische Erscheinungen zur Folge hat, auf weitere Entfernungen jedoch keine merkliche Wirkung ausübt.«

Indess die Annahme einer anziehenden Kraft allein ist ungenügend um die Erscheinungen zu erklären, denn sie würde, wenn wir von Bewegungsvorgängen absehen, dahin führen, dass sofort alle Atome sich zu einem Klumpen zusammenballten und dann zu jeder weiteren Aenderung ihrer Lage unfähig wären. Die unumgänglich nöthige weitere Annahme, dass sich die Moleküle in sehr rascher Bewegung befänden, hat nun zwar den Augenschein gegen sich, allein es kann ja in Folge der Kleinheit der Moleküle unbedenklich angenommen werden, dass wir nicht im Stande seien diese Bewegungen zu sehen, und schon frühzeitig wurde man darauf aufmerksam, dass wahrscheinlich das Gefühl in gewisser Art uns diese Bewegungen verräth, die uns aber dann nicht als solche, sondern als Wärme erscheinen. So ist schon Hooke*) der Ansicht, dass eine sehr lebhafte und heftige Bewegung der Moleküle stattfinde.

»Dass die Moleküle aller Körper, so solid diese auch sein mögen, doch vibriren, dazu braucht es meines Erachtens keines andern Beweises als den, dass alle Körper einen gewissen Grad Wärme in sich haben und dass noch niemals ein absolut kalter Körper gefunden ist.«

Davy**) (1812) äußert sich über die Natur der molekularen Bewegung bei verschiedenen Aggregatzuständen:

»Es scheint möglich alle Phänomene der Wärme zu erklären, wenn man annimmt, dass bei festen Körpern die Theilchen sich in einem beständigen Zustande der Vibration befinden, dass die Theilchen der heißesten Körper sich mit der größten Geschwindigkeit und durch die größten Räume bewegen; dass bei Flüssigkeiten und Gasen neben der vibratorischen Bewegung, welche bei den Gasen als am größten angenommen werden muss, die Theilchen auch eine Bewegung um ihre Axen (have a motion round their own axes) haben, welche bei den Gasen

---

*) Micrographia. London 1667, pag. 12 u. 16.

**) Humphry Davy, Elements of chemical Philosophie. 1812, pag. 95. (Das Citat ist entnommen aus Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie. 2, 895.)

ebenfalls als am größten angenommen werden muss, und dass bei ätherischen Stoffen (etherial substances = elastisch-flüssigen) die Theilchen sich rund um ihre Axen und getrennt von einander bewegen, und dass sie den Raum in geraden Linien durchdringen (»and that in etherial substances the particles move round their own axes and separate from each other, penetrating in right lines thorough speace«).«

Nach Fr. Mohr*) ist ein fester Körper ein solcher, bei dem die Größe der Vibrationen die einzelnen Theilchen nicht aus der Anziehungssphäre der Cohäsion bringt.

Derselbe**) äußert sich später:

»Die Cohäsion der Körper ist eine Kraft; wir bedürfen einer Kraft, um die Cohäsion aufzuheben, durch Feilen, Sägen, Reiben etc. Die Wärme hebt ebenfalls die Cohäsion der Körper auf, was aber eine Kraft aufhebt, muss selbst eine Kraft sein. Dieser Schluss ist sehr wichtig, denn es giebt keinen einzigen Fall in der Natur, wo man eine Kraft anders als durch Entgegenstellung einer andern Kraft aufhöbe.«

Clausius (1857) schreibt:

»Im festen Zustande ist die Bewegung der Art, dass sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr complicirter Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Moleküls unter sich vibriren und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes und in Drehungsschwingungen um den Schwerpunkt bestehen. In solchen Fällen, wo äußere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Moleküle auch bleibend in andere Lagen kommen.«

Wenn nun aber auch die Annahme einer Bewegung der Moleküle nicht unwahrscheinlich klingt, so ist doch zu bedenken, dass ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen dem System der weit von einander entfernten Himmelskörper und den dichtgedrängten Schaaren der Moleküle. Zusammenstöße sind bei letzteren unvermeidlich und es muss somit den Atomen eine abstoßende Kraft beigelegt werden, welche indess erst beim Contakt in Thätigkeit kommt oder wenigstens bei sehr großer Nähe.

Hierbei ergab sich nun die weitere Schwierigkeit, dass dasselbe einfache Atom zwei einander gerade entgegengesetzte Thätigkeiten ausüben sollte. Man suchte diese Schwierigkeit zu umgehen durch Annahme

---

*) v. Holger's Zeitschr. f. Physik und verwandte Wissenschaften. **5**, 419, 1837.

**) Allgemeine Theorie der Bewegung und Kraft. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1869, pag. 84.

von Aetherhüllen*), ähnlich wie sie schon zur Erklärung der optischen Erscheinungen angenommen worden waren.

Selbst neuerdings wurde nochmals von de Commines de Marsilly**) ein Versuch gemacht, die Elasticität auf anziehende und abstoßende Kräfte zwischen den Körper- und Aethermolekülen zurückzuführen.

Dalton***) bemerkt über die Repulsion der Atome:

»Diese schreibt man gegenwärtig allgemein, und ich denke mit Recht, der Wirkung der Wärme zu. Eine Atmosphäre dieses feinen Fluidums umgiebt beständig die Atome aller Körper und verhindert sie, in unmittelbare Berührung zu kommen.«

De St. Venant (1855, Fortschr. d. Phys. **11**, 113) äußert sich gelegentlich über abstoßende Molekularkräfte und Wärmeerscheinungen:

»Man muss annehmen, dass der Ueberschuss der Repulsion gegen die Attraktion gewöhnlich schneller wächst, wenn die Entfernungen kleiner werden, und dass er nicht abnimmt, wenn sie größer werden, indem man von ein und derselben Größe ausgeht, oder was dasselbe ist, dass der zweite Differentialquotient dieses Ueberschusses, nach der Entfernung genommen, immer positiv bleibt, mindestens innerhalb der Grenzen der Stabilität des Molekularsystems; auf diese Weise muss die Curve der repulsiven Ueberschüsse, welche die Entfernungen zu Abscissen hat, ihre Convexität nach oben kehren oder nach der positiven Seite der Repulsionen. In der That ist in einem System von nur zwei vibrirenden Atomen das Mittel zwischen der größten und kleinsten Entfernung etwas größer, als die Entfernung in der Gleichgewichtslage, da der Widerstand der Moleküle bei der Annäherung etwas größer ist, als bei der Entfernung. Wenn man daher ein vollständiges molekulares System betrachtet, so werden die Wärmeschwingungen, wenn sie auch die auf einander folgenden Paare in jedem Augenblick in einem andern Sinne erregen, dennoch den Effekt haben, für alle die mittlere Ausweichung und in Folge dessen die sichtbaren und messbaren Dimensionen zu vergrößern, d. h. die Körper auszudehnen; und die Verkleinerung der Amplitude derselben Schwingungen durch Abkühlung hat die Folge, sie zusammenzuziehen. Hiernach kann man im Weltall molekulare Abstoßungen annehmen, ohne sie der Wärme zuzuschreiben, welche vielmehr Folge derselben ist.«

Zuweilen glaubte man nämlich ohne abstoßende Kräfte auszukommen,

---

*) Hansemann, Die Atome und ihre Bewegungen. Köln u. Leipzig 1872; Pfeilsticker, Das Kinetensystem. Stuttgart 1873; Wiessner, Das Atom. Leipzig 1875; Wittwer, Grundzüge der Molekularphysik und der math. Chemie.

**) Die Gesetze der Materie. Paris, Gauthier-Villars, 1884.

***) New system of chemical philosophy. 2. ed. London 1841. **1**, 141 u. 143.

einzig mit anziehenden Kräften und Bewegung, indem man den Atomen »Undurchdringlichkeit« zuschrieb. Es ist indess offenbar, dass man damit die Wirkung einer abstoßenden Kraft nur umschreibt, denn Undurchdringlichkeit bedeutet eben die Fähigkeit, alles, was sich bis zur Berührung nähert, am weiteren Vordringen zu hindern, Vordringen ist aber eine Bewegung, und Bewegung kann nur durch eine Kraft gehemmt werden, wie schon auf Seite 343 näher auseinandergesetzt wurde.

W. Thomson (1884) sucht die Elasticität fester Körper durch das bereits oben (Seite 364) beschriebene gyrostatische System zu erklären.

»Hier haben wir also aus Materie, die Starrheit besitzt, aber absolut ohne Elasticität ist, ein vollkommenes Modell einer Feder in der Gestalt einer Federwage gemacht. Verbinden wir Millionenmal Millionen Theilchen durch solche Stabpaare, wie diese Federwage, so haben wir eine Gruppe von Theilchen, welche einen elastischen, festen Körper bilden, der genau das mathematische Ideal erfüllt, das ausgearbeitet wurde durch Navier, Poisson, Cauchy und viele andere Mathematiker, welche, ihrem Beispiele folgend, versucht haben, eine Theorie der Elasticität der festen Körper zu gründen auf gegenseitige Anziehung und Abstoßung zwischen einer Gruppe materieller Theilchen. Alles, was möglicherweise geleistet werden kann von dieser Theorie mit ihrer Annahme von Kräften, welche entsprechend irgend einem angenommenen Gesetze der Beziehung zur Entfernung wirken, wird geleistet von dem gyrostatischen System. . . .

»Als ein Fortschritt zur kinetischen Theorie der Materie ist es sicherlich höchst interessant, zu bemerken, dass wir in der Quasi-Elasticität, der Elasticität, welche ähnlich ist wie die eines Gummibandes, die wir in einem schwingenden Rauchring sehen, der aus einer elliptischen Oeffnung hervorgestoßen wird, oder in zwei Rauchringen, welche kreisförmig sind, welche aber von ihrer Kreisform durch gegenseitige Collision deformirt werden, eine virtuelle Elasticität besitzen in einer Materie, die ohne Elasticität ist und selbst ohne Starrheit, indem die virtuelle Energie herrührt von Bewegung und erzeugt wird durch die Erzeugung der Bewegung.«

Schon früher*) äußerte sich indess W. Thomson selbst über diese Theorie:

»Aber diese kinetische Theorie der Materie ist ein Traum und kann nichts anderes sein, bis sie chemische Verwandtschaft, Elektricität, Magnetismus, Gravitation und Massenträgheit zu erklären vermag.

»Der Glaube, dass keine andere Theorie der Materie möglich sei, ist der einzige Grund anzunehmen, dass ein schönes Buch mit dem

*) Roy. Inst. of Great Britain. 1881.

Titel: »Elasticität, eine Art der Bewegung«, für die Welt in Aussicht stehe.«

Ein Hauptvorzug der Wirbelhypothese besteht jedenfalls darin, dass dabei das Wesen des Atoms, die Untheilbarkeit, besser zum Ausdruck kommt, als bei Annahme polyedrischer Partikelchen u. s. w. Wie zuerst v. Helmholtz nachgewiesen hat, ist es unmöglich einen Wirbelring zu zerschneiden, da er dem zerschneidenden Instrument stets ausweicht. Ein Wirbelfaden kann niemals frei in einer Flüssigkeit enden, stets nur in der Oberfläche, man müsste also die ganze den Weltraum erfüllende Aethermasse zerschneiden.

Tait*) macht ferner darauf aufmerksam, dass auch die Erschaffung eines Wirbelatoms nicht nur eine Wirkung auf den eigentlichen Wirbelring, sondern auf die ganze Flüssigkeit erfordert.

In Fig. 529 *A*, welche zwei Wirbelringe im Vertikaldurchschnitt zeigt, ist versucht anzudeuten, wie sich dieselben gegen einander verhalten.

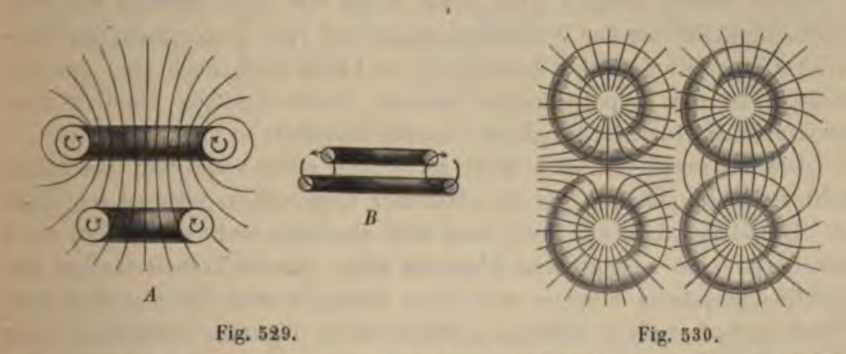


Fig. 529. Fig. 530.

Der untere Ring bildet einen Theil der Flüssigkeit, welche in der Richtung der Pfeile durch den oberen hindurchströmt. Er wird sich also zusammenziehen, durch den oberen Ring hindurchschlüpfen, worauf nun dieser zum unteren wird und durch ihn hindurchschlüpft, und so in endloser Wiederholung. Wie die Fig. 529 *B* andeutet, bewegen sich dabei die Querschnitte der Ringe in kreisförmiger Bahn um ein mitten zwischen ihnen gelegenes Centrum, ähnlich wie zwei gleichgroße sich um einander drehende Weltkörper. Man kann sagen, die Ringe bewegen sich unter fortwährender Expansion und Contraktion um einen ideellen, zwischen ihnen gelegenen Ring, als ob sie von diesem angezogen würden.

Die Figur 530 zeigt die Strömungslinien bei zwei nebeneinander liegenden Ringen, je nachdem die Strömungsrichtungen, wie bei der oberen Figur, entgegengesetzt oder, wie bei der unteren, gleichgerichtet sind. Sie erinnern an den Verlauf der Kraftlinien bei zwei entgegen-

*) Proc. Roy. Edinb. Soc. **12**, 562, 1884.

gesetzten oder gleichnamigen Magnetpolen und entsprechen auch den magnetischen Kraftlinien bei zwei entgegengesetzt oder gleichsinnig fließenden elektrischen Kreisströmen *).

Eine der zahlreichen Schwierigkeiten, welche sich der Durchführung der Wirbelhypothese entgegenstellen, ist die geringe Mannigfaltigkeit von Formen, welche den Wirbeln gegeben werden kann. Allerdings lässt sich, außer hinsichtlich der Menge von Energie, eine Variation der Bewegungszustände (bei einem hohlen Ring) nach W. M. Hicks**) in vier verschiedenen Weisen ausführen:

1) Der Ring windet sich spiralförmig, so dass ein Element desselben nicht mehr kreisbogenförmig, sondern korkzieherartig ist.

2) Die Oberfläche des Ringes wird cannellirt.

3) Das Volumen wird abwechselnd größer und kleiner.

4) Die Oberfläche erhält perlschnurartige Anschwellungen, welche im einen oder andern Sinne umlaufen.

Trotz dieses Mangels und selbst wenn wir ganz absehen von den Eigenthümlichkeiten der Wirbelbewegung und rein geometrisch die Wirbelform, speziell den Ring betrachten, so bleibt doch noch eine gewisse Analogie zu den hypothetischen Atomen, beide besitzen nämlich eine gewisse Individualität, d. h. Unzertheilbarkeit.

Die Atome lassen sich nicht zertheilen, ebenso wie wir uns selbst nicht zertheilen können, da sie eben nur Widerschein unseres Ich sind.

Ein Ring, d. h. ein Kreis lässt sich ebenfalls nicht zertheilen, ohne aufzuhören eine geschlossene Figur zu sein. Durch Transformation des Coordinatensystems können wir einen Kreis in eine Ellipse oder verschiedenartige anders geformte geschlossene Figuren umbilden, aber nicht in eine ungeschlossene. Denken wir uns den Kreis aus feinen Farbstofftheilchen in zähem Syrup oder in weicher Glasmasse dargestellt und nun die flüssige Masse in Bewegung gesetzt, so wird sich der Kreis zu den sonderbarsten Gebilden verzerren und verdrehen, er wird indess stets eine geschlossene Curve bleiben. Alle diese verschiedenartigen geometrischen Formen können wir in gewissem Sinne als mit dem Kreis identisch, als Zustandsänderungen desselben betrachten, sie lassen sich durch geeignete Deformationen des Mediums auf einen Kreis von der ursprünglichen Größe zurückführen.

Außer dem Kreise giebt es nun aber auch andere geschlossene Curven, die ähnlicher Umbildungen, aber keiner Zertheilung fähig sind, somit ebenfalls mit Atomen in Analogie gestellt werden können, sich in-

---

*) Weiteres über Wirbelatome siehe: Rankine, Phil. Mag. **10**, (4) 354 u. 441, 1855; W. Thomson, ibid. **37**, (4) 15, 1869; v. Helmholtz, Crelle's Journ. **55**, 1858; W. Thomson, Lectures on molecular dynamics. London 1885.

) Proc. Roy. Soc. **35, 304, 1883; Fortsetz.: Lond. Phil. Trans. **1**, 161, 1884.

dess nicht in einen Kreis verwandeln lassen. Die einfachste derartige Figur ist eine geschlossene Linie, in welche ein Knoten geschlungen ist, wie sie, zu einer symmetrischen Curve umgestaltet, in Fig. 531 dargestellt ist. Die Figur wurde erhalten, indem in ein Coordinatensystem, bestehend aus concentrischen Kreisen, deren einer als Abscissenaxe dient, und einem centralen Strahlenbüschel eine Sinuslinie eingetragen wurde, deren Wellenlänge zwei Drittel der Peripherie des ganzen Abscissenkreises beträgt. Durch andere Wahl dieses Verhältnisses kann man sehr ver-



Fig. 531. Fig. 532. Fig. 533.

schiedenartige, nicht auf einander reducirbare Curven erhalten, z. B. Fig. 532 und 533, falls man dafür sorgt, dass an den Durchschnittspunkten abwechselnd der eine und andere Curventheil der obere ist. Lassen wir hintereinander zwei Durchschnitte in gleicher Weise erfolgen, so reducirt sich die Curve auf eine solche niederer Ordnung. Andere können, wie noch weiter unten gezeigt wird, dadurch erhalten werden, dass man zwei solche Individuen mit einander verbindet. Durch passende Umformung lassen sich derart die verschiedensten Modelle von Geweben und Wirkwaaren herstellen, wobei jeweils Anfang und Ende des Fadens mit einander verbunden zu denken sind und, wenn verschiedene Fäden vorhanden sind, diese durch Hülfsfäden zu einem einzigen zusammengesetzt.



Fig. 534.

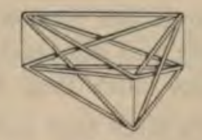


Fig. 535.

Die dargestellten symmetrischen Knotenfiguren, welche auch als Projektionen von auf einen Ring aufgetragenen Spirallinien aufgefasst werden können, können noch zu verschiedenen anderen regelmäßigen und einfachen Figuren umgeformt werden. So zeigt beispielsweise Fig. 534 eine polygonale Form des dreiblättrigen Knotens zweiter Ordnung, die Fig. 535 eine prismatische Form desselben.

Würde man sich derartige Curven als Wirbelfäden denken, so könnte wohl für kurze Zeit die Bewegung bestehen, sie würde aber, wenigstens in einer Flüssigkeit mit erheblicher Reibung, alsbald wieder erlöschen, da an einzelnen Flächen gerade entgegengesetzte Ströme an einander gleiten müssten. Indess könnte man sich die Gebilde auch in anderer Weise als Centra von Kraftwirkungen denken, nämlich als Bahnen elektrischer Ströme. Da nach der Hypothese Ampère's die magnetischen Erscheinungen sich durch molekulare Kreisströme erklären lassen, so hätte diese Annahme wenigstens eine Stütze, obschon nach den uns geläufigen Vorstellungen die Existenz solcher Ströme ohne wirksame elektromotorische Kraft nicht möglich erscheint. Man würde dadurch eine große Mannigfaltigkeit von Wirkungen erzielen können, namentlich würden sich die verschlungenen Strömchen gegenseitig regelmäßig zu orientiren suchen und so einigermaßen die Möglichkeit der Entstehung krystallinischer Gebilde begreiflich erscheinen lassen.

Auch Beckenkamp (1888) gelangte neuerdings auf anderem Wege, durch Untersuchung des Wachsthums pyroelektrischer Krystalle, ebenfalls zu der Annahme molekularer elektrischer Ströme.

e) Krystallstruktur.

Bei den bisherigen Betrachtungen waren die Atome und Moleküle ein Mittel, sich die Kraftwirkungen der Materie begreiflich zu machen. Die Krystallstruktur macht deren Annahme überdies aus rein geometrischen Gründen nothwendig und bildet deshalb eine der wesentlichsten Stützen der Molekulartheorie. Bei der Annahme einer continuirlichen Materie ohne wenigstens geometrisch oder kinematisch ausgezeichnete Punkte ist die anisotrope Struktur der Krystalle ganz undenkbar. Es lässt sich überhaupt nicht angeben, in welcher Richtung die Eigenschaften gleich oder andere sein sollten als in einer zweiten und dritten, da uns jedes Mittel fehlt, geometrisch die verschiedenen Richtungen zu bezeichnen.

Auch die Annahme, ob getrennte Massentheilchen oder continuirliche Materie mit lokalen Wirbeln den Raum ausfüllt, erweist sich hier nicht mehr ganz gleichbedeutend. Denkt man sich nämlich durch eine sehr dünne Röhre einen Theil der Krystallmasse abgegrenzt, so wird diese Röhre je nach ihrer Lage mehr oder weniger Masse $\left(\frac{p}{g}\right)$ enthalten, je nach ihrer Richtung, vorausgesetzt, dass ihr Durchmesser von der Ordnung des Molekularabstandes ist. Wäre er z. B. kleiner als dieser, so könnte man eine Lage ermitteln, bei welcher die Röhre überhaupt keine Moleküle einschließt und andere, bei denen sie eine oder gar mehrere Reihen von

Molekülen umfasst. Die Materie würde also hier dimensionale*) Eigenschaften zeigen, indem die Dichte nur bis zu einem gewissen Volumen constant wäre, was bei continuirlicher Materie, wenn sie auch zahlreiche Wirbel enthält — Incompressibilität angenommen — nicht der Fall ist.

Einer der ersten, welche sich eine Vorstellung über die Molekularkonstitution von Krystallen gebildet haben, scheint**) Rob. Hooke***) gewesen zu sein. Er suchte die Krystallformen von Alaun und Steinsalz durch Aufeinanderhäufen von Kugeln nachzuahmen.

Domenico Guglielmini (1688 und 1705) ersetzte die Kugeln durch einfache Polyeder, Oktaeder, Würfel etc.

Christian Huygens (1690 und 1728) (Fig. 536) verwendet zu gleichem Zwecke Ellipsoide.

Westfeld (1767) und Bergmann (1773) zeigten, wie sich Kalkspathkrystalle aus kleinen Spaltungsrhomboedern aufbauen lassen und

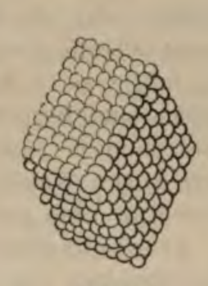


Fig. 536.

René Just Haüy (1781—1822) verallgemeinerte diese Betrachtungen, indem er sämmtliche Krystalle durch Zusammenfügen parallelepipedischer Moleküle aufzubauen suchte. Er bemerkt dabei allerdings ausdrücklich, dass die parallelepipedische Form nicht vollständig von dem Molekül ausgefüllt zu sein braucht, dass vielmehr die Moleküle ganz beliebige Form haben können, und die parallelepipedischen Fächer oder Zellen nur eine Uebersicht darüber geben, in welcher Ordnung sie zum Krystall zusammengesetzt sind.

Prechtl†) nahm an, die Moleküle seien im Momente der Krystallisation weiche Kugeln, die sich dann durch gegenseitige Pressung zu Polyedern deformirten. Aehnliche Ideen tauchten auch in neuester Zeit

*) Dieser Ausdruck stammt von Reynolds.

) Ich folge hier Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur. Leipzig, Teubner, 1879. Derselbe giebt folgende Zusammenstellung der Literatur zur Theorie der Krystallstruktur: Hooke, Micrographia. London 1667; Huyghens, Traité de la lumière. 1690, p. 92; Westfeld, Mineralogische Abhandlungen. Göttingen u. Gotha 1767; Bergmann, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. I, 1773. De formis crystallorum in Opusc. II, Ups. 1780; Haüy, Journ. de Phys. 1782, Mai p. 366, Juillet p. 33; Essai d'une théorie s. le structure des cristaux. Paris 1784; Traité de Cristallographie. Paris 1822; Seeber, Gilbert's Ann. **76, 229, 1824; Wollaston, Phil. Trans. 1813, p. 51; Brewster, Phil. Trans. 1830, p. 87; James D. Dana, Sill. Journ. I, **30,** 275 u. 296, 1836. II, **4,** 364, 1847 und **5,** 100, 1848; Forster, Phil. Mag. **10,** (4) 108, 1855; Frankenheim, Die Lehre von der Cohäsion. Breslau 1835, p. 311; Nova Acta Acad. Caesareae Leopoldino-Carolinae Naturae Curiosorum. **19,** (2) 471, 1842; Wittwer, Die Molekulargesetze. 1871.

***) Micrographia. London 1667.

†) Gehlen's Journ. f. Phys. **7,** 1808.

wieder auf, ja man suchte sogar experimentell durch Compression von Bleikugelhaufen nachzuweisen, dass derart Formen, wie sie die Krystalle zeigen, entstehen können.

Seeber (1824) denkt sich die Moleküle als kleine Kugeln in den Mittelpunkten der Elementarparallelepipede.

Frankenheim (1856) bemerkt:

»Die Mittel, welche wir zur Unterscheidung von Haüy's Grundformen besitzen, sind so unzureichend, dass die Anzahl und die Gestalt der Grundformen in sehr ungleicher Weise angegeben wird und viele Krystallographen sie ganz verwerfen, indem sie die Eigenschaften, welche auf ihre Unterscheidung führen, für unwesentlich halten.

»Die Annahme einer Grundform, man mag diese als die Gestalt der Moleküle oder als diejenige der Gruppen von Molekülen ansehen, erscheint allerdings unzulässig, weil sie das postulirt, was sie beweisen soll, indem sie z. B. die Frage, warum es keinen einzigen Krystall in Prismen oder Doppelpyramiden mit regulär fünf- oder achtseitiger Basis gebe, da doch regulär vier- und sechsseitige Formen häufig sind, auf keine andere Weise zu beantworten weiß, als mit der Behauptung, die Natur habe eben jene Formen nicht hervorgebracht. . . .«

Frankenheim*) selbst denkt sich die Moleküle in den Durchschnittspunkten von drei Schaaren äquidistanter paralleler Ebenen befindlich, also in den Eckpunkten von parallelepipedischen Zellen, welche ein sogenanntes »Raumgitter« bilden. Er fand, dass 15 verschiedenartige Raumgitter unterschieden werden können, welche gerade mit den 15 beobachteten Grundformen der Krystalle übereinstimmen.

Ueber die Annahmen, die man machen muss, um zu diesem Resultate zu gelangen, äußert er sich:

»Bei fast allen Erscheinungen, deren Erklärung es nothwendig macht, auf die Elemente der Körper zurückzugehen, wird vorausgesetzt, dass diese aus Molekülen bestehen, welche durch Zwischenräume getrennt sind, gegen deren Größe die der Moleküle selbst als verschwindend klein gedacht wird. So vieles sich auch von empirischem wie philosophischem Standpunkte aus gegen diese Hypothese einwenden lässt, so ist sie bis jetzt die einzige, welche dem Krystallographen wie dem Chemiker eine quantitativ scharfe Entwicklung gestattet. Ob diese Moleküle aber als Punkte anzusehen seien, oder als Körper von endlicher, wenn auch sehr kleiner Ausdehnung oder als Gruppen solcher Punkte oder Körperchen, ist für unsern Zweck gleichgültig. Wer sie nicht als Punkte ansehen will, würde nur statt des Ausdruckes Moleküle, Schwerpunkte der Moleküle sagen müssen.

*) Frankenheim, Die Lehre von der Cohäsion. Breslau 1835, p. 311 u. 312.

»Die Moleküle sind der Sitz von Kräften, die sich durch ihre Intensität und ihre Richtung unterscheiden. In einem homogenen Körper sind die Moleküle nebst ihren Kräften einander gleich, in einem Krystall sind sie überdies parallel gelagert, d. h. die Kräfte sind bei allen Molekülen in parallelen Richtungen einander gleich und die Moleküle selbst daher so gelagert, dass, wenn eine gerade Linie zwei Moleküle verbindet, jede andere ihr parallele von einem Molekül ausgehende Linie ebenfalls ein Molekül in gleicher Entfernung treffen würde.

»Aus diesem Grundsatze können die wichtigsten Gesetze der Krystallographie ohne weitere Voraussetzung abgeleitet werden. . . .«

Ausführlicher und exakter untersuchte Bravais*) die möglichen regelmäßigen Punktsysteme. Er fand, dass zwei von Frankenheim's 15 Raumgittern identisch sind und dass sich die übrigen in 7 durch ihre Symmetrie unterschiedene Abtheilungen bringen lassen, entsprechend den 7 Krystallsystemen, wobei das rhomboedrische nicht wie gewöhnlich als Unterabtheilung des hexagonalen, sondern als selbständiges System betrachtet wird.

Bezüglich der Beziehung zwischen Form der Moleküle und der Art des Raumgitters, in welches sie sich anordnen, nimmt Bravais**) an, dass die Moleküle sich in dasjenige Raumgitter anordnen, welches sich hinsichtlich der Symmetrie dem Grade der Symmetrie demjenigen der Symmetrie der als Polyeder gedachten Moleküle am meisten nähert. Haben mehrere Systeme mit dem Molekularpolyeder dieselben Symmetrieelemente gemeinsam, so erfolgt die Krystallisation in demjenigen, welches den niedrigsten Symmetriegrad besitzt.

Die Erscheinungen der Hemiedrie können, wie schon Frankenheim***) hervorhebt, durch die Raumgittertheorie nicht ohne weiteres erklärt werden, sondern nur durch Annahmen über die Gestalt oder die Kräfte der Moleküle.

Chr. Wiener†) (1863) wies darauf hin, dass durch das Raumgitter allein eine regelmäßige Molekularordnung noch nicht eindeutig bestimmt ist, dass vielmehr die Anordnung der Moleküle eine regelmäßige sein kann, ohne dass alle Moleküle parallele Stellung besitzen.

Nachdem von Camille Jordan††) eine ähnliche Untersuchung auf dem Gebiete der Kinematik ausgeführt war, unternahm es Sohncke (1876) durch strenge mathematische Untersuchungen die Anzahl sämmt-

---

*) Journal de l'école polytechn. **19**, 1850.

) Journal de l'école polytechn. **19, 1, 1850; **20**, 101, 1851.

***) Crelle's Journ. **8**, 172, Pogg. Ann. **47**, 337.

†) Grundzüge der Weltordnung. Leipzig u. Heidelberg 1863.

††) Brioschi e Cremona, Annali di Matematica. **2**, (2) 167 u. 322, 1868.

licher durch derartige Erweiterung des Begriffs der regelmäßigen Molekularsysteme bedingten möglichen Molekularanordnungen aufzusuchen.

Die Ergebnisse, auf welche hier nur verwiesen werden kann, hat er mit ausführlicher Begründung und durch Figuren unterstützter Beschreibung in einem besonderen Buche*) zusammengestellt.

Besonders hervorzuheben sind folgende Sätze:

»Sämmtliche regelmäßigen Punktsysteme (im Ganzen 65) lassen sich als Combinationen parallel in einander gestellter Raumgitter betrachten« und:

»Soll eine durch ein unendliches regelmäßiges Punktsystem gelegte Ebene als Krystallfläche auftreten können, so muss sie unendlich viele Punkte eines und desselben der in einander stehenden Raumgitter tragen, also eine Netzebene desselben sein.«

Wulff**) bemerkt hierzu, nachdem er die Betrachtung an einem speciellen Raumgitter anschaulich gemacht hat:

»Verallgemeinern wir jetzt diese Betrachtung auf ein beliebiges Punktsystem, das aus n Raumgittern aufgebaut ist, so lassen sich im Allgemeinen für die möglichen parallelen Netzebenen n verschiedene Ebenenarten unterscheiden, und erfordert die Gleichartigkeit derselben Krystallfläche in allen Wachsthumsstadien des Krystalles, dass von diesen n Ebenenarten nur eine Ebenenart als Krystallfläche vorkommen kann. Welche von den n Netzebenenarten als Grenzflächen auftreten, können wir vorerst noch nicht entscheiden, aber sobald irgend eine als Grenzfläche an einem Krystalle auftreten würde, können nur die gleichartigen Netzebenen als Grenzflächen auftreten, und sind die $n-1$ anderen Netzebenenarten als Grenzflächen ausgeschlossen. Verfolgen wir also das Wachsthum eines Krystalles, so erhellt, dass sich ein Punktsystem in einem Krystalle nicht aus singulären Netzebenenschichten vergrößert, sondern dass je n solcher Netzebenen zusammen die geringste Verdickung für eine Krystallfläche darstellen. Lassen wir eine solche Schicht von n Netzebenen sich an ihrem Rande längs einer möglichen Kantenrichtung vergrößern, so erkennt man, dass auch hier das Wachsthum nicht mittelst singulärer Punktreihen vor sich gehen kann, sondern je n Punktreihen sind die geringste Verbreiterung von der Schicht der n Netzebenen. Verfolgen wir wiederum das Wachsthum am Ende eines solchen Streifens von n Punktreihen, so kann daselbst die geringste Verlängerung auch wieder nicht durch singuläre Punkte stattfinden, sondern durch je n Punkte, so dass wir auf einen Complex von n Punkten (einen n-Punkter) gelangen als die eigentliche Einheit des Krystallaufbaues bei Krystallen, deren Struktur die eines Sohncke'schen Punktsystems ist, das aus n Raumgittern besteht. So

*) Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur. Leipzig, Teubner, 1879.

) Zeitschr. f. Kryst. **13, 507, 1887.

müssen wir für alle Punktsysteme, deren Struktur derjenigen eines Krystalles entspricht, mit Nothwendigkeit einen Aufbau aus n-Punktern voraussetzen. Auch Sohncke hat in seinem Systeme meist mehrere Punkte zu Gruppen zusammengefasst, sagt aber darüber*):

»»Es darf nicht vergessen werden, dass jene Zusammenfassung einer bestimmten Zahl von Punkten zu engeren Gruppen stets in hohem Grade willkürlich, oft aber sogar geradezu unnatürlich ist; dies leuchtet namentlich bei den Schraubensystemen ein, weil hier kein Grund vorliegt, die zur Bildung engerer Gruppen vorzunehmende Zerreißung einer unendlichen n-Punktschraube eher an einer Stelle als an einer anderen eintreten zu lassen.««

Durch rein geometrische Betrachtungen, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muss, gelangt nun Wulff zu dem Resultate, dass die Sohncke'schen Schraubensysteme nicht als Strukturformen von Krystallen aufgefasst werden können, da sie nicht den nöthigen Grad von Symmetrie besitzen; die übrigen lassen sich aber auf die Bravais-schen Gitter zurückführen, ja es gelingt sogar die Fälle von Hemiedrie und Hemimorphie durch diese Gitter zu erklären, wenn man ihre Punkte durch Punktgruppen ersetzt. Wulff selbst äußerst sich darüber:

»Wollen wir diejenigen Punktsysteme entwickeln, die als Analoga der Krystallstrukturen angesehen werden können, so müssen wir an den 14 möglichen Raumgittern die Punkte durch Punktgruppen ersetzen, und ist es eben Zweck dieser Arbeit gewesen, die möglichst einfachen Gruppenbildungen vorzunehmen, die zur Erklärung aller beobachteten und von mir früher als möglich abgeleiteten Flächengruppirungen nöthig sind. Im Gegensatz zu Sohncke stelle ich nach Bravais die Forderung an die Regelmäßigkeit des Punktsystems, dass nicht alle Punkte, sondern alle Punktgruppen unter einander zur Deckung gebracht werden können. Im Uebrigen behandle ich meine Aufgabe rein geometrisch und nehme wie Sohncke alle Punkte als gleich an, und ziehe keine chemischen Unterschiede der Aufbautheilchen in Betracht.«

Wenn nun, wie wir sehen, schon die rein geometrische Betrachtung dazu führt, anzunehmen, dass die Krystalle Punktsysteme sind**), und zwar nicht einfache, sondern von Punktgruppen, so glaubte man auch durch Beobachtung des Krystallwachsthums zu der noch weitergehenden

---

*) »L. Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur. Leipzig 1879, pag. 179.«

**) Minnigerode (1887) suchte ebenfalls solche Punktsysteme auf, welche Symmetrieeigenschaften besitzen, die durch endliche Gruppen darstellbar sind und dem Gesetz der Rationalität der Indices genügen. Er kam hierdurch zu 32 Unterabtheilungen der sechs Systeme, wie solche auch Gadolin (Acta soc. scient. Fennicae, 1871) und Curie (Bull. soc. min. 1884) auf anderem Wege gefunden hatten.

Annahme gedrängt zu sein, dass ein Krystall überhaupt nicht in erster Linie aus Molekülen, sondern aus kleinen Krystallelementen, Molekülcomplexen, sogenannten Krystallmolekülen, zusammengesetzt sei.

So äußert sich z. B. Marchand*) bei Beschreibung von treppenartig ausgebildeten Krystallen von Kalibichromat:

»Ich glaube nicht, dass diese zusammengesetzten Formen einem einzigen Krystalle angehören, vielmehr habe ich oft beobachtet, wie zwei oder auch drei Krystalle sich vereinigten und auf diese Weise solche Formen darstellen.«

v. Kokscharow**) bemerkt:

»Auch muss man nicht aus dem Auge lassen, dass die Krystalle bei ihrer Entstehung verschiedenartigen Hindernissen begegnen und vorzüglich, dass ihre Bildung dem Gesetze der Aggregation unterworfen ist. In der That, unter der großen Masse sogenannter einzelner Krystalle, die die Mineralogen gewohnt sind, täglich zu sehen, findet sich vielleicht kein einziger, den man mit allem Recht als einen wirklich einzelnen Krystall, d. h. als ein wahres Individuum betrachten könnte. Fast alle unsere einzelnen Krystalle sind eigentlich Aggregate, denn jeder sogenannte einzelne Krystall besteht aus einer großen Anzahl neben einander liegender Individuen, die entweder genau oder ungefähr in paralleler Stellung zusammengeschmolzen sind. . . . Dass nicht nur allein die etwas größeren Krystalle dieser Aggregation unterworfen sind, sondern dass auch die ganz kleinen und die fast mikroskopisch kleinen mit vollkommen spiegelnden Flächen dieselbe Eigenschaft besitzen, beweist uns schon eine Thatsache, die Allen bekannt ist, welche sich mit Krystallmessungen beschäftigen, nämlich: wenn irgend eine Krystallfläche durch Reflexion dem bloßen Auge nur ein Bild eines Gegenstandes zeigt und daher als ein vollkommener Spiegel erscheint, so wird dagegen dieselbe, bei Anwendung eines vergrößernden Fernrohrs, eine große Anzahl von Bildern zeigen. Dies beweist uns also ganz klar, dass der Krystall selbst aus einer großen Anzahl kleiner Krystalle, deren gleichwerthige Flächen nicht vollkommen in dieselbe Ebene fallen, besteht.«

Klocke (1871) bemerkt hierzu:

»Mit der Betrachtungsweise der Krystalle als Aggregat parallel gestellter kleiner Individuen braucht man durchaus nicht den Begriff der Individualität des Krystalls selbst aufzugeben. Man darf doch wohl nicht jede kleine Lamelle, welche sich dem Krystall bei seinem Wachsthum anlegt, als gesondert für sich bestehendes Individuum auffassen, obgleich sie ihren besonderen Anziehungsmittelpunkt besitzen muss, sondern ist gewiss berechtigt, erst ihrer vereinigten Gesammtheit die Individualität

*) Journ. f. prakt. Chemie. **23**, 464, 1841.

**) Vorlesungen über Mineralogie. St. Petersburg 1865, p. 184.

beizumessen. Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle auf Naumann's Ausspruch*) hinzuweisen:

»»Die Aggregation von Individuen mit durchgängigem Parallelismus der Axen sowohl als der Flächen kommt in der Natur sehr häufig vor, und hat unter anderen interessanten Erscheinungen besonders die vielfach zusammengesetzten oder polysynthetischen Krystalle zur Folge, welche durch die Gruppirung sehr vieler, in paralleler Stellung befindlicher Individuen entstehen, die sich gleichsam mit Aufopferung ihrer singulären Selbständigkeit zu einem individualisirten Ganzen vereinigten. . . .«

»Gestützt wird diese Ansicht auch durch die von Leydolt in die Wissenschaft eingeführte Methode des Aetzens der Krystalle, durch welche wir in den Stand gesetzt sind, auf den glatten Flächen den Zustand deutlicher Drusigkeit hervorzurufen, und mithin den Aufbau des Krystalls aus kleinen Individuen sichtbar zu machen**).

»Setzen wir nun den Fall, dass ein Krystall direkt als deutliches Aggregat kleinerer Krystalle erscheine, oder doch wenigstens durch die Methode der langsamen und geringen Auflösung als solches erkannt werden könne, so ist mit diesem Einblick in seine Struktur doch in vielen Fällen noch keine Kenntnis seines Wachsthums erreicht, da es hierfür darauf ankommt, die Reihenfolge zu kennen, in welcher die einzelnen Lamellen sich aneinander gelegt haben. Denn dieselbe Gruppirung von Krystallen kann mitunter auf verschiedenem Wege herbeigeführt sein. Die Vorkommnisse der Natur bieten uns nur das Endprodukt der Bildung, und nur in wenigen Fällen gestattet das Auffinden in verschiedenem Grade gestörter Bildungen einige Vermuthungen zu hegen, in welcher Weise dieses Endprodukt erreicht worden ist. Sichere Schlüsse werden wir nur dann zu ziehen vermögen, wenn wir die Aneinanderlagerung der Lamellen zu verschiedenen Zeiten und auf verschiedenen Stufen direkt beobachten können, und dies ist nur möglich durch Beobachtungen an denjenigen Krystallen, deren Bildung wir leicht hervorrufen und überwachen können — den künstlichen Krystallen.«

Aehnlich äußerte sich auch schon Hausmann***):

»Wenn nun nicht geleugnet werden kann, dass die unvollendeten Krystallisationen ganz besonders geeignet sind, Aufschlüsse über die allmähliche Ausbildung der Krystalle zu ertheilen; wenn wir ferner die Ueberzeugung gewinnen, dass die Gesetze, denen die Kräfte gehorchen, bei unseren Darstellungen im Kleinen . . . im Wesentlichen dieselben sind, wie da, wo die Natur sich ganz selbst überlassen, im Großen wirkt,

*) Lehrbuch der reinen u. angewandten Krystallographie. Leipzig 1830, 2. Bd., § 199.

**) A. Knop, System der Anorganographie. 1876, pag. 27 u. 28.

***) Untersuchungen über die Formen der leblosen Natur. Göttingen 1821, p. 633.

so müssen wir auch zugeben, dass wir die Beobachtungen über unvollendete Krystallgebilde, die uns in unseren Laboratorien nicht selten dargeboten werden, benutzen dürfen, um zu einer vollständigeren und tiefer eindringenden Kunde von dem Gange, den die Natur bei der Ausbildung der Krystalle nimmt, zu gelangen.«

Auch eine Bemerkung von v. Kobell*) bezieht sich hierauf:

»Diese Unregelmäßigkeiten erklären sich aus der Art, wie die Krystalle überhaupt sich bilden. Es geschieht ihre Vergrößerung wie die Vergrößerung einer Mauer, die man aufbaut, nämlich durch Zusatz von Außen, und es ist ein großer Krystall immer aus unendlich vielen kleinen zusammengesetzt.«

Hirschwald**) äußert folgende Ansicht:

»Von welcher der krystallogenetischen Anschauungen man auch ausgehen mag — wenn derselben nur ein im Innern des Krystalls wirksames Kräftesystem zu Grunde liegt — wird man zu der Ueberzeugung gelangen müssen, dass diesem Kräftesystem keine unbegrenzte Wirksamkeit zugeschrieben werden kann, dass es vielmehr genau entsprechend seiner Intensität, früher oder später neutralisirt werden muss***).

»Wenn demnach die Krystallisationserscheinungen überhaupt auf mechanische Gesetze zurückführbar sind, so wird jedem Individuum ein Axensystem von bestimmter Intensität zu vindiciren sein, welches zugleich ein Specificum der Krystallspecies selbst bildet. Es fragt sich nun, wie ist diese a priori sich ergebende Ansicht mit der thatsächlichen Größenvariation der Individuen einer und derselben Species in Einklang zu bringen? . . .

»Wir haben es demnach wahrscheinlich bei der Krystallbildung mit zwei verschiedenen Thätigkeitszuständen des krystallogenetischen Axensystems zu thun, als deren Wirkung wir zunächst die ursprüngliche Ausscheidung des Individuums aus der Mutterlauge und ferner dessen orientirende Wirkung auf die sich in seiner unmittelbaren Nähe ausbildenden weiteren Systeme ansprechen dürfen und es gewinnt den Anschein, dass diese letztere Thätigkeit gleichzeitig einen vermehrten Impuls zur Bildung krystallogenetischer Systeme in sich schließt. Das (direkt aus der Wirkung eines centralen Axensystems hervorgegangene) »Singularindividuum« ist gewissermaßen das Atom der älteren krystallogenetischen Anschauung, die Kerngestalt der Haüy'schen Theorie, aus deren Zusammenlagerung das Congregationsindividuum sich aufbaut.

»Aber das Singularindividuum ist keine untheilbare, schon a priori in dem flüssigen Zustande existirende Größe; es hat vielmehr, analog

*) Die Mineralogie, leichtfasslich dargestellt. Leipzig 1858, pag. 33.

) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt. **23, 171, 1873.

***) Ebenso wie die Bäume nicht in den Himmel wachsen.

der organischen Zelle eine genetische Entwicklung, ist für sich als Krystall von unbestimmter Größe denkbar und bildet die Elemente des durch gesetzmäßige Krystalleinigung entstehenden Congregationsindividuums.«

Auch die Erscheinungen der Elasticität weisen darauf hin, dass die Krystallmoleküle Multiplen der chemischen Moleküle sein müssen.

Groth*) äußert sich darüber:

»Die ältere Theorie der Elasticität setzte voraus, dass die Moleküle der festen Körper nach allen Richtungen hin mit gleicher Stärke wirken, und aus dieser Theorie ergab sich ein numerisches Verhältnis gewisser Größen (die Poisson'sche Relation), welches durch die Beobachtung nicht bestätigt worden ist. Betrachtet man dagegen die Krystallmoleküle wie endliche starre Körper, welche durch Wechselwirkungen, bestehend aus Kräften und Drehungsmomenten, einander im Gleichgewichte halten, so folgt daraus, wie Herr Voigt gezeigt hat, eine Theorie der Elasticität, für welche jener Widerspruch mit der Erfahrung vollständig wegfällt. Wir dürfen also nicht mehr, wie es früher geschehen ist, bei den Betrachtungen über den regelmäßigen Aufbau der Krystalle aus ihren Molekülen für die letzteren einfach deren Schwerpunkte einsetzen, die Krystallmoleküle als materielle »Punkte« ansehen, sondern wir müssen den starren Körper, welcher den Schwerpunkt umgiebt, berücksichtigen — ja wir sind durch die jetzt vorliegenden Untersuchungen über die Elasticität krystallinischer Medien sogar in den Stand gesetzt, über die Gestalt jenes Körpers, welchen wir ein Krystallmolekül nannten, uns eine Vorstellung zu verschaffen. Die elastischen Eigenschaften des krystallisirten Steinsalzes sind nach Herrn Voigt derartige, dass seine Moleküle nach allen Richtungen fast genau gleiche Wirkungen ausüben, sich also nahezu wie eine aus homogener Substanz bestehende Kugel verhalten. Dies ist nun offenbar unmöglich, wenn das Molekül des Steinsalzes aus einem Natrium- und einem Chloratom bestände, es wird erst verständlich, wenn wir annehmen, dass das Krystallmolekül dieser Substanz eine große Zahl mit einander verbundener Atome jener beiden Elemente enthält, welche räumlich so angeordnet sind, dass ein nach außen wie eine Kugel wirkendes Gebilde entsteht**). In anderen Fällen wird natürlich der Aufbau eines derartigen complicirten Moleküls aus Atomen so stattfinden können, dass seine Gestalt stark von der Kugel abweicht, d. h. dass seine Wirkungen nach verschiedenen Richtungen außerordentlich verschieden sind, wie dies z. B. für die Moleküle des Bergkrystalls nach den Untersuchungen des Herrn Voigt der Fall sein muss.«

*) Ueber die Molekularbeschaffenheit der Krystalle. München 1888, pag. 14.

**) »Diese Beschaffenheit wird offenbar am leichtesten durch den Aufbau aus Molekülen, welche aus gleichartigen Atomen bestehen, hervorgebracht werden können,

C. Marangoni*) macht auf die Analogie aufmerksam, welche Krystalle mit Aggregaten schwingender Kugeln zeigen müssen. Die Schwingungszustände einer Kugel kann man z. B. beobachten bei einer schwingenden Seifenblase. Die Oberfläche zerlegt sich durch regelmäßig verlaufende Knotenlinien in mehrere Abtheilungen, ähnlich wie dies von schwingenden Platten allgemein bekannt ist, wo diese Linien die Chladnischen Klangfiguren bilden. Sind nun derartige oscillirende Kugeln in einer Flüssigkeit vorhanden, so müssen sie sich den Versuchen von Bjerkness zufolge gegenseitig beeinflussen, indem sich zugewandte Theile der Oberfläche je nach der Schwingungsphase anziehen oder abstoßen u. s. w. Zwei sich anziehende Kugeln gerathen in einen Schwingungszustand, der sich in drei im Raume verschieden gerichtete Schwingungen zerlegen lässt. Incommensurable Verhältnisse führen zur Bildung von Flüssigkeiten, statt zu Krystallbildung.

Preston**) denkt sich die Moleküle als elastische Ringe. Werden solche durch die Aetherbewegung gegen einander (in einer Ebene) gepresst, so deformiren sie sich zu regelmäßigen Polygonen, es entsteht Krystallstruktur. Der Aether ist ein feines Gas im Sinne der kinetischen Gastheorie.

Wie durch geordnete Zusammenlagerung von Knotensystemen (vergl. Seite 375) ein Aggregat von regelmäßiger Struktur entstehen kann, bedarf wohl keiner näheren Ausführung. Man kann die gegenseitigen Einwirkungen am ehesten übersehen, wenn man sich die Figuren aus Draht nachbildet, sie wie bei dem bekannten Plateau'schen Versuch in Seifenwasser oder eine zähe Leimlösung eintaucht und die hängenbleibende Lamelle gleichförmig auf der einen Seite mit Nordmagnetismus, auf der andern mit Südmagnetismus belegt denkt. Den Verlauf der magnetischen Kraftlinien kann man sich am einfachsten so vorstellen, dass man den Draht als Wirbelfaden denkt, so dass die Flüssigkeit etwa zu der nordmagnetischen Seite der Lamelle ein-, zu der südmagnetischen austritt. Die Stromlinien entsprechen dann den Kraftlinien, die dazu normalen Flächen den Niveauflächen. (O. L. 1885.)

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet der Theorie die Erklärung der elastischen Nachwirkung, wobei allerdings hervorzuheben ist, dass diese

---

wenigstens werden die Krystallmoleküle der Elemente am ehesten in verschiedenen Richtungen gleiches Verhalten zeigen müssen. In der That besitzen nun fast alle Elemente und zahlreiche einfache Oxyde, Sulfide u. s. w. entweder reguläre oder rhomboedrische Krystallformen, d. h. solche, bei denen die Molekularkräfte in drei, einander unter gleichen Winkeln schneidenden Richtungen vollkommen gleich groß sind.«

*) Beibl. 1880, 114.

) Phil. Mag. 1880, 267 und Wien. Ak. Ber. **87, 795, 1883.

bei homogenen Krystallen bis jetzt nur wenig untersucht wurde und wahrscheinlich sehr häufig mit Spannungsrückständen, vielleicht sogar chemischen Aenderungen durch Druck und dergleichen combinirt erscheint.

Von Wilhelm Weber*) wurde zuerst die Ansicht aufgestellt, dass die elastische Nachwirkung auf einer Drehung der Axen der Moleküle herrühren möchte. Dieselbe Theorie wurde auch von F. Kohlrausch und anderen Physikern angenommen (vgl. Bd. I. Seite 100).

Clerk Maxwell**) giebt folgende Darlegung seiner Ansichten:

»Wir wissen, dass die Moleküle aller Körper in Bewegung sind. In Gasen und Flüssigkeiten kann bei dieser Bewegung jedes Molekül von einer Stelle ungehindert nach jeder beliebigen anderen Stelle der Masse übergehen. Wenn wir uns dagegen von der Bewegung der Moleküle in festen Körpern eine Vorstellung machen wollen, so müssen wir annehmen, dass wenigstens einige derselben um eine gewisse mittlere Lage oscilliren. Die Configuration einer Gruppe von Molekülen ist daher nie sehr verschieden von einer gewissen stabilen Configuration, um welche sie oscillirt.

»Dies wird auch dann der Fall sein, wenn sich der Körper in einem Zustand von Deformation befindet, vorausgesetzt, dass die Amplitude der Schwingungen eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Wenn dagegen diese Grenze überschritten wird, so strebt die Gruppe nicht zu ihrer früheren Configuration zurückzukehren, sondern sie beginnt um eine neue stabile Configuration zu oscilliren, in welcher die Deformation entweder gleich Null oder wenigstens geringer ist, als in der ursprünglichen Configuration.

»Dies Zerfallen einer Configuration muss zum Theil von der Amplitude der Schwingungen und zum Theil von dem Grade der Deformation in der ursprünglichen Configuration abhängen, und wir können annehmen, dass verschiedene Gruppen von Molekülen selbst in einem homogenen festen Körper in dieser Hinsicht sich nicht in demselben Zustand befinden.

»Wir können z. B. annehmen, dass in einer gewissen Anzahl von Gruppen die gewöhnliche Bewegung der Moleküle sich bis zu dem Grade steigert, dass bei jeder Schwingung die Configuration einer dieser Gruppen zerfällt, und zwar einerlei, ob sie sich in einem Zustand von Deformation befindet, oder nicht. Wir können in diesem Falle annehmen, dass in jeder Sekunde eine gewisse Anzahl dieser Gruppen zerfällt und Configurationen annimmt, die einer nach allen Richtungen gleichförmigen Deformation entsprechen.

*) Pogg. Ann. **54**, 9, 1841.

**) Constitution of Bodies, Encycl. Brit., 9. Aufl. (Das Citat ist entnommen aus Tait, Eigenschaften der Materie. Wien 1888, pag. 221.)

»Wenn alle Gruppen von dieser Art wären, so würde das Medium eine zähe Flüssigkeit sein.

»Wir können weiter annehmen, dass andere Gruppen von Molekülen vorhanden sind, deren Configuration so beständig ist, dass sie unter der gewöhnlichen Bewegung der Moleküle nur dann zerfallen, wenn die mittlere Deformation eine gewisse Grenze überschreitet. Diese Grenze kann für verschiedene Systeme dieser Gruppen verschieden sein.

»Wenn nun solche Gruppen von größerer Stabilität durch die Substanz in solcher Menge vertheilt sind, dass sie ein festes Gerüst bilden, so ist die Substanz ein fester Körper, der nur dann eine dauernde Deformation erleidet, wenn die auf ihn einwirkende Kraft eine gewisse Größe übersteigt.

»Wenn aber der feste Körper auch Gruppen von geringerer Stabilität und auch Gruppen der ersten Art, die von selbst zerfallen, enthält, so wird der Widerstand gegen eine Deformation allmählich in dem Maße kleiner werden, als die Gruppen der ersten Art zerfallen. Diese Verminderung des Widerstandes wird aufhören, wenn die Spannung bis auf denjenigen Grad reducirt ist, der durch die stabileren Gruppen bedingt wird. Wenn jetzt der Körper sich selbst überlassen wird, so kehrt er nicht sofort in die ursprüngliche Form zurück, sondern erst dann, wenn die Gruppen der ersten Art so oft zerfallen sind, dass sie in den ursprünglichen Deformationszustand zurückgekehrt sind.

»Mit Hilfe dieser Annahme, dass ein fester Körper aus Gruppen von Molekülen zusammengesetzt ist, von denen einige sich in einem anderen Zustand befinden, als die übrigen, lässt sich auch der Zustand eines festen Körpers erklären, in dem er sich befindet, wenn er eine dauernde Deformation erlitten hat. In diesem Falle sind einige der weniger beständigen Gruppen zerfallen und haben neue Configurationen angenommen, aber es ist sehr leicht möglich, dass andere beständigere noch ihre ursprüngliche Configurationen beibehalten, so dass die Gestalt des Körpers durch das Gleichgewicht zwischen den Gruppen der ersten und der zweiten Art bedingt wird. Wenn aber durch Temperaturerhöhung, Zunahme der Feuchtigkeit, heftige Schwingung oder durch andere Ursachen das Zerfallen der weniger stabilen Gruppen erleichtert wird, so können die stabileren Gruppen wieder ungehindert schwingen und den Körper in seine ursprüngliche Form zurückzuführen streben.«

Neuerdings hat Warburg*) die Theorie noch weiter theoretisch verfolgt. Er hält dies von besonderem Interesse, denn »wären die Moleküle isotrope Kugeln, so könnten Drehungen derselben um ihre Schwerpunkte keinen Einfluss auf die Spannungen haben; deshalb kann man

---

*) Ber. d. nat. Ges. Freiburg. 7, 2, 1878.

vom Standpunkte der Atomistik die elastische Nachwirkung als ein Phänomen betrachten, welches durch die Abweichung der Moleküle von der Kugelgestalt bedingt ist. . . .

»Ich nehme nun an, dass das Wärmegleichgewicht für eine bestimmte Temperatur eine bestimmte mittlere lebendige Kraft der zum Schwerpunkt relativen Bewegung erfordert; daher wird durch das Hinzutreten des genannten (durch die Deformation erzeugten) Betrages das Wärmegleichgewicht gestört werden und seine Herstellung eine Verkleinerung der Excursionen des Moleküls von seiner stabilen Gleichgewichtslage erfordern; es werden daher die Moleküle ihren stabilen Gleichgewichtslagen genähert werden, und zwar um so weiter, je größer die Torsion; denn um so größer das Drehungsmoment, um so kleiner muss bei gleicher lebendiger Kraft die Schwingungsamplitude werden.

»Die Herstellung des Wärmegleichgewichts wird vermittelt durch die Wirkung (Stöße) der Moleküle auf einander, und es wird eine gewisse Zeit dauern, bis dasselbe eingetreten ist.«

Die Plasticität der Körper erscheint im Allgemeinen leicht erklärlich. Die innere Reibung kann als durch molekulare Stöße bedingt angesehen werden. Die künstliche Zwillingsbildung bei Kalkspath bringt Tait in Analogie mit der Deformation eines dicken Buches, welches wir so auf die Kante stellen, dass sich der Rücken oben befindet und nun schief drücken, so dass die einzelnen Blätter an einander gleiten.

Man kann sich auch leicht ein System von polyedrischen Körperchen denken, welche durch Spiralfedern so verbunden sind, dass sie sich bis zu gewissem Grade verschieben lassen, ohne dass der Zusammenhang verloren geht. Man wird dann durch verschiedene Deformationen verschiedene beständige Configurationen herstellen können, ebenso wie beispielsweise für die Klinge eines Taschenmessers mit einspringender Feder verschiedene stabile Stellungen relativ zum Griff möglich sind.

Spring ist der Ansicht, dass die festen Körper unter hohem Drucke ihre Verschiebungselasticität verlieren, so dass die Theilchen frei beweglich werden, wie bei einer Flüssigkeit, ohne dass aber wirklich Schmelzen einträte, und sich dann beim Nachlassen des Druckes in neuer Anordnung zu Krystallen zusammenfügen, dass also feste krystallisirte Körper durch starken Druck ein neues krystallinisches Gefüge erhalten können. Diese Ansicht wurde von Jannettaz*) u. A. lebhaft bekämpft und auch experimentell zu widerlegen versucht, doch sind die betreffenden Gegenversuche und die daraus gezogenen Schlüsse, wie Spring gezeigt hat, nicht einwurfsfrei.

Vermuthlich handelt es sich in den Fällen, in welchen es Spring gelungen ist, schöne grobblättrig krystallinische Struktur durch Druck zu

*) Bull. de la Soc. chim. de Paris. 1883.

erzeugen, wie z. B. bei Wismuth*), wenn nicht eine wirkliche Schmelzung in Folge des Druckes, um eine enantiotrope Umwandlung, ähnlich wie sie bei Schwefel und Jodsilber (vgl. Bd. I. Seite 110) constatirt wurde. Andernfalls müsste man annehmen, dass die Moleküle unter gewöhnlichen Umständen gewissermaßen wie mit Häkchen ineinander verschränkt sind, unter Druck aber sich aushaken, um dann beim Nachlassen des Druckes sich wieder aufs Neue zu verschränken.

Die Spaltbarkeit von Krystallen pflegt man durch die Anisotropie der Molekularkonstitution zu erklären und hat deshalb schon wiederholt versucht, sie aus der äußeren Form der Krystalle abzuleiten, indess mit wenig Erfolg.

Bezieht man nach A. Brezina**) (1875) den Krystall auf ein solches Axensystem, dass die Flächen, welche am häufigsten und in größter Ausdehnung erscheinen, die einfachsten Indices erhalten, denkt sich alsdann ein entsprechendes Raumgitter mit gleichgroßen Zellen und zählt die Eckpunkte der Zellen pro Flächeneinheit, welche auf einer Schnittebene liegen, so ist diese Ebene Spaltungsebene, wenn die Zahl (die »Reticulardichte«) ein Minimum ist.

Nach Sohncke***) sind Spaltungsebenen diejenigen Netzebenen, welche am dichtesten mit Punkten besetzt sind. Denn:

»Je dichter eine Netzebene mit Punkten besetzt ist, um so größer ist ihr Abstand von der nächsten parallelen Netzebene. Flächeninhalt des Elementarparallelogramms in der Netzebene und Netzebenenabstand sind umgekehrt proportional. Denn das Produkt beider ist das constante Volumen des Elementarparallelepipeds.«

Aehnlich hat sich auch schon Bravais†) ausgesprochen.

Bei allen diesen Theorien ist jedenfalls stets darauf Rücksicht zu nehmen, dass, wenn überhaupt Moleküle existiren, diese durchaus nicht in Ruhe sein können, sondern sehr lebhafte Bewegungen ausführen müssen, theils aus den Gründen, die bereits erwähnt wurden (insbesondere wegen Erklärung der Wärmeerscheinungen), theils, und zwar ganz besonders, wegen der Möglichkeit chemischer Umsetzungen im festen Zustand, wie aus den in Bd. I. Seite 73 besprochenen Stoffänderungen und der auf Seite 222 erörterten Elektrolyse krystallisirter Körper nothwendig geschlossen werden muss.

Was aus diesen Versuchen weiter gefolgert werden kann, wird wesentlich davon abhängen, welche Vorstellung man sich über die Moleku-

*) Wovon ich mich durch die Freundlichkeit des Herrn Spring selbst zu überzeugen Gelegenheit hatte.

**) Beibl. 1878.

***) Zeitschr. f. Kryst. **13**, 209, 1887.

†) Traité de Cristallographie, **1**, 167, 1879.

larstruktur einer chemischen Verbindung und einer enantiotropen oder monotropen Modifikation bildet.

Gleiches gilt auch von den Einwirkungen des Lichtes, wozu wahrscheinlich auch die Phosphorescenzerscheinungen zu rechnen sind.

Nach Dreher und Gädicke*) wäre die Phosphorescenz dadurch bedingt, dass das Licht eine chemische Zersetzung hervorzubringen strebt, die indess nicht vollkommen wird, indem die Atome wie durch elastische Fäden mit einander verbunden sind und sich deshalb einigermaßen von einander entfernen lassen, ohne dass die Fäden reißen. Beim Erlöschen des Lichtes suchen sie ihre früheren Lagen wieder anzunehmen, pendeln aber dann vermöge der Wirkung der elastischen Verbindungen noch längere Zeit um diese Lagen hin und her und erregen dadurch Aetherschwingungen: das Phosphorescenzlicht.

f) Chemische Verbindung.

Erscheinen uns die Atome und Moleküle unentbehrlich einerseits als Träger der Naturkräfte, andererseits als Urelemente des Krystallbaues, so kommt hierzu noch ein drittes Moment, welches fast in noch höherem Maße als die beiden genannten die Annahme der Existenz von Atomen und Molekülen dringend fordert, nämlich die Thatsache, dass zwei und mehr Stoffe sich chemisch zu einem gänzlich verschiedenen dritten Körper vereinigen können und dass dieser quantitativ durch geeignete Mittel wieder in seine Bestandtheile zerlegt werden kann.

Bei dem gewählten Gange unserer Betrachtung sind wir zuerst auf dieses Faktum gestoßen bei der Elektrolyse des festen Jodsilbers (Bd. I. S. 222), welches zugleich zeigt, dass dabei die Elektricität eine wesentliche Rolle spielen kann, insofern dem Faraday'schen Gesetze zufolge die durch eine bestimmte Quantität Silber oder Jod übertragene Elektricitätsmenge eine genau bestimmte Größe hat, als wären die Silber- oder Jodatome kleine Eimerchen, welche sich mit Elektricität, die dann ähnlich wie Wasser zu denken wäre, anfüllen und zwar stets bis zum Rande.

Die wesentlichsten sogenannten stöchiometrischen Gesetze über die Constanz der Verbindungsgewichte lassen sich, wie zuerst Dalton gezeigt hat, in sehr einfacher Weise und auch nur in dieser Weise erklären durch die Annahme der atomischen Zusammensetzung, wobei dann das Wesen der chemischen Verbindung darin bestände, dass, speziell bei dem betrachteten Beispiel, je ein Silber- und ein Jodatom sich zu einem Molekül Jodsilber vereinigen und bei der Elektrolyse sich wieder trennen.

Was die Kräfte anbelangt, welche diese Vereinigung zweier Atome

---

*) Die Natur. 1881, Nr. 39.

bewirken, so sind sie nach Dalton identisch mit denjenigen, welche auch die Cohäsion bedingen.

Buffon, Bergmann, Berthelot und neuerdings auch Müller-Erzbach*) glaubten annehmen zu können, dass die chemische Verwandtschaft als Massenanziehung aufzufassen sei und dass die Verdichtung der Stoffe bei der chemischen Verbindung ein Maß für deren Stärke bilde. Die Materie hätte also das Bestreben, den kleinsten Raum einzunehmen**). Mit dieser Ansicht ist indess schon die eine Thatsache unvereinbar, dass die chemische Verbindung nicht selten gar nicht unter Verminderung, sondern unter Vermehrung des Volums stattfindet.

Im übrigen erscheint überhaupt die Annahme der Massenanziehung zur Erklärung der chemischen Erscheinungen ganz unzureichend. Wenn auch die elektrischen Phänomene, die auf eine Beziehung dieser Kräfte zu den chemischen schließen lassen, vielleicht einer anderen Deutung fähig sind, so erscheint es doch ganz unbegreiflich, weshalb ein Silberatom immer nur ein Jodatom anziehen soll und umgekehrt, weshalb nicht auch zuweilen 2, 3, 4 . . . Atome des einen Stoffes sich mit einem des andern vereinigen sollten.

Man muss nothwendig mindestens noch eine weitere Hypothese etwa über die Form der Atome hinzufügen, wie z. B. Lemery annahm, es hätten die Säuremoleküle Spitzen, an welche Metallmoleküle aufgespießt werden etc.



Fig. 537.

Am besten würde der Natur der Atome entsprechen, wenn wir denselben geradezu Greiforgane zuschreiben könnten, wie wir selbst oder andere organisirte Wesen sie besitzen.

In scherzhafter Form hat man mehrfach darauf hingewiesen, so z. B. H. Kopp in seinem Herrn Bunsen gewidmeten Schriftchen***), wo er in solcher Art die Constitution der Moleküle, feste und wechselnde Werthigkeit, Dissociation, das Verhalten der Gase gegen Druck und Wärme, Absorption der Gase, Elektrolyse, Lösungen und Molekülverbindungen schildert.

*) Progr. d. Hauptschule zu Bremen. 1879.

**) Siehe auch Müller-Erzbach, Verh. d. phys. Ges. zu Berlin. 1883, p. 38 und Chem. Ber. 17, 1417, 1884.

***) Aus der Molekularwelt. Heidelberg, Winter, 1882.

Eine hübsche Illustration, den Benzolring darstellend, welche ich hier einfüge (Fig. 537), findet sich in einer der Berliner Naturforscher-versammlung (1886) gewidmeten humoristischen Abhandlung*).

Empedokles ließ die Atome sich lieben und hassen. Hippokrates war der Ansicht, dass sich nur Atome, die eine gewisse Verwandtschaft, Affinität zu einander haben, vereinigen können, ähnlich wie im Pflanzen- und Thierreich sich immer gleichartige oder nahe verwandte Individuen geschlechtlich verbinden. Auch heute noch spricht man von chemischer Verwandtschaft, obschon sich eigentlich der Ausspruch nicht auf chemische, sondern auf physikalische Verbindungen bezog, wie sich denn thatsächlich fettige Substanzen am besten mit Fetten, wässrige mit Wasser, metallische mit Metallen mischen oder legiren lassen.

Jedenfalls erscheint es unmöglich, die Attraktion der Atome in der Weise aufzufassen, wie man sich die Anziehung der Himmelkörper denkt, falls nicht etwa polyedrische Form oder durch Anlagerung anders wirkender Aetheratome, etwa so wie Wittwer**) annimmt, eine verschiedene Vertheilung der Anziehungskraft nach verschiedenen Richtungen erzeugt wird. Eine polare Vertheilung dieser Kräfte könnte, wie schon mehrfach bemerkt wurde, durch elektrische Natur derselben erklärt werden, wie z. B. ein Magnetstäbchen zwei Pole an den Enden besitzt. Würde man ein Tetraeder aus weichem Eisen mit Drahtwindungen parallel dessen Seiten versehen und durch diese elektrische Ströme kreisen lassen, so könnte man erzielen, dass jeweils eine Ecke den entgegengesetzten Magnetismus wie eine Seite zeigt u. s. w. Am einfachsten gestalten sich derartige Wirkungen bei den erwähnten knotenförmigen Drahtfiguren.


Fig. 538.

In den Figuren Taf. VII sind verschiedene Beispiele solcher Gebilde dargestellt. Man erkennt leicht, dass die polaren Unterschiede sich um so mehr verwischen, je größer die Anzahl der Blätter und bei gleicher Blätterzahl, je höher die Ordnung des Knotens ist. Aehnliches wird auch gelten für jede andere Vorstellung, die man sich über die polare Vertheilung der Attraktionskraft macht.


Fig. 539.

In den Figg. 538 und 539 sind Verbindungen aus zwei resp. drei

*) Berichte der durstigen chemischen Gesellschaft, unerhörter Jahrgang. Berlin, Friedländer u. Sohn, 1886, p. 3536, Fig. 1.

) Grundzüge der Molekularphysik und mathematischen Chemie. Aehnlich: Buys-Ballot (1849). Siehe auch Bazarow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 194, 1884.

dreiblättrigen Knoten erster Ordnung dargestellt. Bei der Zeichnung wurde dabei angenommen, dass die beiden zu vereinigenden Coordinatensysteme (bestehend aus je einem Strahlenbüschel und dem zugehörigen Systeme concentrischer Kreise) sich etwa so deformiren, wie die Systeme von Kraft- und Niveaulinien bei Annäherung zweier gleichnamiger magnetischer Punkte, so dass also bei der Verbindung die volle Symmetrie der Formen (stärker als in der Figur angenommen) verloren geht. Verbindet man noch die Abscissenkreise durch ein Stückchen einer geraden Linie, welches die Stelle der Vereinigung bezeichnet, so stellen die punktirten Linien dasselbe Schema dar, dessen sich die chemische Strukturtheorie zur Darstellung der Verbindungen zweier einwerthigen Atome bedient. Aehnlich könnte man auch durch Benutzung mehrblättriger Knoten Analogien zu Verbindungen mehrwerthiger Atome finden, doch ist natürlich diesen Figuren kein weiterer Werth beizumessen, als eben der einer geometrischen Analogie.

Sehr große Schwierigkeiten bereitet die Thatsache der chemischen Verbindung der Wirbeltheorie, überhaupt den Theorien, welche Continuität der Materie annehmen und die Attraktionserscheinungen auf Bewegungsphänomene zurückführen wollen*).

In chemischen Kreisen beschränkt man sich aus diesen Gründen meist darauf, geometrische Schemata ausfindig zu machen, welche einigermaßen dazu dienen können, die Thatsachen übersichtlich darzustellen, somit wesentlich als mnemotechnisches Hilfsmittel anzusehen sind und keinen Anspruch darauf machen, wirklich eine mehr oder minder getreue Darstellung der Atomgruppirung zu sein. Trotz dieser großen Anspruchslosigkeit ist es indess noch nicht gelungen, ein einfaches, allen Bedürfnissen genügendes System zu finden, wie schon der eine Umstand beweist, dass selbst über die Struktur einer der wichtigsten Verbindungen, aus welcher sich diejenigen sehr vieler anderer ableiten, des Benzols, noch keine Uebereinstimmung herrscht. Bereits van t'Hoff (1874) und zuvor Le Bel haben sich veranlasst gesehen, die in einer Ebene unterzubringenden Schemata zu verlassen und räumliche anzunehmen.

Sehr interessante weitere Consequenzen aus dieser Theorie der räumlichen Anordnung der Atome in organischen Molekülen sind neuerdings von Wislicenus**) gezogen worden, durch welche es gelang, verschiedene bis jetzt unerklärliche Fälle von Isomerie zu erklären***).

Es liegt in der Natur der Sache, die Resultate über die atomistische

---

*) Vergl. auch Fr. Mohr (Lieb. Ann. **196**, 183, 1879) und Ed. Donath und Mayrhofer (Chem. Ber. **16**, 1588, 1883).

) Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wissensch. **24, 1887.

***) Ueber den neuesten Stand der Frage siehe F. Herrmann, Ueber die räumliche Configuration des Benzolmoleküles. (Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1949, 1888.)

Constitution, zu welchen die Theorie der chemischen Struktur führt, zu vergleichen mit denjenigen, welche aus der Krystallstruktur zu gewinnen sind. Man hat namentlich vielfach versucht, letztere aus ersterer abzuleiten*).

Schrauf äußert sich darüber in folgender Weise:

»Hypothesen, welche die Krystallogenesis auch von dieser höheren Stufe des Causalnexus zu erklären versuchten, sind nur von Delafosse und Gaudin gegeben worden.

»Wohl hat Delafosse das bereits bei Bravais erörterte Netzsystem einer genauen Untersuchung gewürdigt**), allein für unsern Gegenstand ist von bedeutender Wichtigkeit eine kurze Notiz***), worin er seine Gedanken über den Einfluss der chemischen Verbindung auf die Gruppirung der Atome zu Molekülen ausspricht. Diese sind: die Bestandtheile einer chemischen Verbindung bilden zum Theil den Kern, zum Theil die Hülle eines Krystallmoleküls und die Form desselben hängt zusammen mit der Anzahl der Kern- und Hüllatome. Im tesseralen Systeme kommen einfache holoedrische Formen vor mit 6, 8, 12, 24, 48 Flächen; ein Beispiel wäre der Alaun: er enthält 24 *HO*, welches Hüllenatome sind, so dass jedem Atom eine Fläche des Krystallmoleküls entspricht. Aehnlich fasst Delafosse die Krystallform pyramidaler und hexagonaler Krystalle auf, doch entwickelt er die sich ergebenden Sätze nicht und giebt auch keine Anwendung.

»Wichtiger sind noch die Meinungen Gaudin's, wohl nicht wegen ihrer formellen Richtigkeit, als wegen der hierbei behaupteten Allseitigkeit.

»Gaudin†) nimmt an, dass die Moleküle aus Atomen zusammengesetzt sind, welche letzteren den in der Verbindung vertretenen Aequivalenten der Grundstoffe analog sind. Die Form der Moleküle — also indirekt die Anzahl und die Art der Atome — bedingen die Krystallform. Beispielsweise würden 3 Atome *A* eine gleichseitige dreieckige Basis, 2 Atome *B* dazu eine durchgesteckte Axe vorstellen.

»Die hier in Betracht kommenden Prinzipien††) für die Bildung der Moleküle aus den Atomen lassen sich durch folgende Punkte charakterisiren.

*) Delafosse, Mém. des savants étrangers. **13**, 1852; G. Hinrichs, Atommechanik. Jowa-City 1867; Contributions to Molecular Science or Atomechanics. Jowa 1868; Schrauf, Lehrb. d. phys. Mineralogie. **2**, Cap. XI, p. 160. Wien 1868; Dana, Sill. Journ. **44**, (2) 89 u. 252, 1862; Journ. f. prakt. Chemie. **103**, 385, 1868; Gaudin, L'architecture du monde des atomes. Paris 1873; Spring, Hypothèses sur la cristallisation. Liège 1876; Ampère, Ann. chim. **90**, 43—86, 1814.

) Delafosse, L'Institut. **24, 252.

***) Delafosse, Compt. rendus. **26**, 90.

†) Gaudin, Compt. rendus. **25**, 664.

††) Gaudin, Archiv d. Pharm. **71**, 172.

»Außer den vieratomigen Molekülen einiger einfacher Körper sind ohne weitere Ausnahmen alle Moleküle aus Fäden von Atomen gebildet, die der reellen oder fingirten Axe des Moleküls parallel sind. Mit Ausnahme des tesseralen Systems sind alle Krystalle ohne Ausnahme aus solchen Molekülen gebildet, deren reelle oder fingirte Axen mit einander parallel sind, d. i. parallel den Atomfäden, die das Molekül ausmachen.

»Die Moleküle der ersten Ordnung, d. i. Moleküle, worin ein Atom einer Art in gerader Linie zwischen zwei Atomen einer andern Art liegt, sind das erzeugende Element für alle zusammengesetzten Moleküle, die ein Centrum haben.

»Somit sind Kieselsäure SiO_2 und Wasser H_2O analog dem erwähnten Molekül erster Ordnung und die Analogie zeigt sich in der rhomboedrischen Form. Eben solche Anordnung haben Zinnsäure, SnO_2, Kohlensäure, CO_2, schweflige Säure, SO_2 *).

»Außer diesen Axen mit drei Atomen giebt es welche mit fünf und mit sieben Atomen, auch sie werden lineare Moleküle bilden.

»Aus einer Gruppirung dieser Molekularaxen zu einem höheren Complex sucht nun Gaudin die Symmetrieverhältnisse zu bilden, die der Form der Krystalle entsprechen, und man kann sich die Molekulargruppen, die dann gleichsam die Grundgestalt liefern, aus Axen erster, zweiter, dritter Ordnung zusammengesetzt denken. So enthält beispielsweise (Fig. 540) das wasserhaltige Calciumchlorür $CaCl_2 + 6H_2O$ und krystallisirt in hexagonalen Prismen. Das Calciumchlorür ist eine Axe der ersten Ordnung und der Hauptaxe; das Gesammtmolekül besteht aus sieben parallel gestellten Axen, womit sich gleichsam die Analogie mit dem sechsseitigen Prisma von selbst ergiebt.«

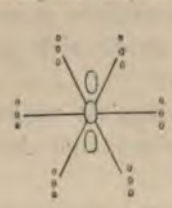


Fig. 540.

Schrauf nimmt geradezu an, dass die Krystallaxen sich direkt aus der Constitution des chemischen Moleküls berechnen lassen. In einer späteren Abhandlung**) äußert er sich:

»Diese Thatsachen lassen erkennen, dass die Symmetrie des Krystallbaues theils durch die intramolekulare, axiale Lagerung der Atome, theils durch die Orientirung der Partialmoleküle im Körpermolekül oder im Partikel bestimmt ist. .... Das theoretisch kleinste sichtbare Krystalltheilchen, entstanden durch Vereinigung einer Summe von chemischen Molekülen, nenne ich seit 1870 Partikel. Auch Mallard***) definirt in theilweise ähnlichem Sinne den Ausdruck Partikel. Die Raum-

*) $H = 1$, $O = 16$.

) Schrauf, Zeitschr. f. Krystallogr. **9, 265, 1884.

***) Phén. anom. 1877. pag. 108.

gittertheorie in der von Sohncke begründeten Art wird nicht mehr mit gleichwerthigen Massenpunkten, sondern mit axial differenzirten Molekülen zu rechnen haben.«

Man sieht aus dieser Bemerkung von Schrauf, dass die Bemühungen, die Krystallformen direkt aus der Constitution des chemischen Moleküls zu berechnen, bis jetzt vergeblich gewesen sind, dass mindestens noch ein Zwischenglied eingeschoben werden muss, das Krystallmolekül oder physikalische Molekül, welches aus einer vielleicht sehr großen Zahl von chemischen Molekülen in anderer Weise aufgebaut ist, als der Krystall aus Krystallmolekülen.

Zu derselben Ansicht wurde ich auch durch meine Untersuchungen über Enantiotropie und Monotropie geführt.

Nägeli (1859) nennt die physikalischen Moleküle Pleone und die kleinen Körperchen, aus welchen sich Niederschlagmembranen zusammensetzen, die von Pfeffer Tagmen genannt werden, Micellen.

Stoney*) schlägt für die Krystallmoleküle die Bezeichnung Makromoleküle vor.

Tilden**) nimmt an, dass die »solidogenen Moleküle« die festen Körper selbst sind, dass das Ganze ein einziges Molekül darstellt. Eine begrenzte Valenz soll nur im gasförmigen Zustand möglich sein. Während man also früher die chemische Affinität auf Cohäsion zurückzuführen suchte, hält Tilden den umgekehrten Weg, die Auffassung der Cohäsion als chemische Affinität, für zweckmäßiger, was indess schließlich auf das Gleiche hinauskommt.

Groth***) hofft auf Grund der Annahme von Krystallmolekülen, welche Complexe mehrerer chemischer sind, in einzelnen Fällen die relative Molekulargröße physikalisch isomerer Modifikationen auf chemischem Wege ermitteln zu können. Die betreffende Stelle lautet:

»Ein weiterer Weg zur Bestimmung der relativen Molekulargröße dimorpher Körper scheint sich zu eröffnen durch Berücksichtigung der Beziehungen, welche die quantitative chemische Zusammensetzung gewisser, im Mineralreich vorkommender Verbindungen erkennen lässt. So liegt den Mineralien der sogenannten Augitreihe, wie Herr G. Tschermack zuerst gezeigt hat, ein Silikat zu Grunde, welches auf eine gewisse Kieselsäuremenge genau 1 Atom Calcium und 1 Atom Magnesium enthält, in dessen Molekül sich daher wenigstens zwei bivalente Metallatome befinden müssen. Die mit den Augiten im Verhältnis der Dimorphie stehenden Mineralien der Hornblendegruppe enthalten ein Silikat von analoger Constitution, welches aber auf 1 Atom Calcium 3 Atome

*) Rep. Brit. Assoc. 1885, pag. 988.

**) Rep. Brit. Assoc. 1885, pag. 990.

***) Ueber die Molekularbeschaffenheit der Krystalle. München 1888, pag. 6.

Magnesium enthält, in dem wir also wenigstens vier zweiwerthige Metallatome annehmen müssen. Die auf den einfachsten Ausdruck gebrachte chemische Formel des zweiten Minerals enthält also die Bestandtheile in der doppelten Atomzahl im Verhältnis zu dem ersterwähnten Silikate. Die Größe des Moleküls einer derartigen krystallisirten Substanz wurde in unseren bisherigen Betrachtungen als ein Multiplum jenes einfachsten Ausdruckes mit einer uns unbekannten Zahl n angesehen; da aber die beiden in Rede stehenden Mineralien in ihren krystallographischen Verhältnissen, d. h. im regelmäßigen Aufbau ihrer Moleküle, bestimmte Analogien zeigen, so müssen wir es als höchst wahrscheinlich betrachten, dass eine solche Analogie auch in der Natur ihrer Moleküle vorhanden sei, d. h. dass jene unbekannte Zahl n für beide den gleichen Werth besitze; alsdann müssen aber auch die Krystallmoleküle der Hornblende genau die doppelte Zahl von Silicium- und Metall-Atomen enthalten, als diejenigen des Augites.«

g) Allotropie, Polymorphismus und Isomerie.

I. Theorie der Allotropie.

Der Ausdruck Allotropie wurde eingeführt von Berzelius*) und man bezeichnete damit lange Zeit die Existenz verschiedener Modifikationen bei chemischen Elementen, die nicht als Fälle von Isomerie gedeutet werden konnten, weil man sich damals eine chemische Verbindung als die Vereinigung zweier entgegengesetzt elektrischer Atome oder Atomgruppen dachte, somit eine Verbindung gleichartiger Atome unter sich, wie etwa die Erscheinung hätte erklärt werden können, als unmöglich erachtete. Der einzige denkbare Erklärungsgrund schien der, dass die Atome selbst in verschiedenen Modifikationen auftreten könnten, was dann wieder weiter dahin führte, die Atome als aus noch kleineren Theilchen in verschiedener Weise zusammengesetzt zu denken, wie dies Naquet**) näher ausgeführt hat.

Seitdem die Theorie von Berzelius aufgegeben wurde, also Verbindungen gleichartiger Atome unter sich als möglich angenommen werden konnten, betrachtete man die Erscheinungen vielfach als besondere Fälle der chemischen Isomerie***).

---

*) Rapp. ann. s. l. progr. d. l. chim. 1841, pag. 7.

**) De l'allotropie et de l'isomérie. Paris 1860.

***) Um nicht missverstanden zu werden, war ich genöthigt, bei Beschreibung der thatsächlichen Verhältnisse für gewisse Erscheinungen, welche man gewöhnlich als Fälle von Allotropie betrachtet, die Bezeichnungen Enantiotropie und Monotropie einzuführen. Es ist wohl zu beachten, dass die letzteren beiden Bezeichnungen nicht alle diejenigen Fälle umfassen, welche man gewöhnlich allotrope

II. Theorie der chemischen Isomerie.

Wie schon in Bd. I. Seite 187 u. ff. näher besprochen wurde, war insbesondere Frankenheim der Ansicht, dass Allotropie und chemische Isomerie durchaus gleichartige Erscheinungen seien.

Dass man die Bezeichnung Allotropie noch aufrecht erhielt, hatte wohl besonders darin seinen Grund, dass bei solchen Modifikationen die Umwandlung leicht zu bewerkstelligen ist, während bei den unzweifelhaft chemisch isomeren Modifikationen dieselbe überhaupt nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten und insbesondere nicht im festen Zustande, sondern nur auf indirektem Wege vorgenommen werden kann.

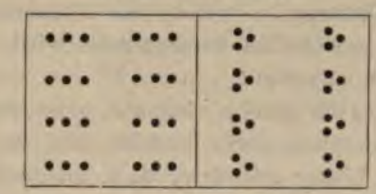
Je nachdem man sich die Moleküle aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen bestehend denkt, wie Fig. 541 andeutet, oder aus gleicher

Chemische Polymerie.

Vor der Umwandl. Nach der Umwandl.

Fig. 541.

Chemische Metamerie.



Vor der Umwandl. Nach der Umwandl.

Fig. 542.

Zahl, aber in verschiedener Anordnung (Fig. 542), unterscheidet man chemische Polymerie oder Metamerie.

Tschermack*) giebt z. B. dem Kalkspath die Formel $CaCO_3$, dem Aragonit dagegen die Formel $Ca_3C_3O_9$, letzterer wäre also polymer zu Kalkspath.

Roorda Smith (1876)**) äußert sich:

»Die Bezeichnung isomer gilt namentlich für chemisch zusammengesetzte Substanzen, z. B. Aragonit und Kalkspath, Rutil, Brookit und Anatas, Quarz, Tridymit und amorphe Kieselsäure, eine große Reihe der

nennt, wie z. B. gelben und rothen Phosphor, amorphes und krystallisirtes Arsen, weichen und krystallisirten Schwefel, Sauerstoff und Ozon u. s. w. Da nun van t'Hoff häufig für enantiotrope und monotrope Umwandlung den Ausdruck allotrope Umwandlung gebraucht, welcher der Kürze halber sehr bequem ist, so möchte ich empfehlen, wie ich es auch selbst bereits gethan habe, fernerhin unter Erscheinungen der Allotropie ausschließlich diejenigen der Enantiotropie und Monotropie zu verstehen, zumal da die ältere Bedeutung des Wortes, wie sie in Obigem erklärt ist, heute als erloschen gelten kann. Wo Verwechslungen möglich sind, wird man allerdings den längeren Ausdruck wählen müssen. Phosphor, Arsen u. s. w. würden dann nicht mehr Beispiele von Allotropie sein.

*) Ueber Feldspäthe. Sitzb. d. Wien. Ak. 1865.

) Arch. Néerland. **10, 555; Naturforscher 1876, pag. 99. Auszug.

organischen Verbindungen u. s. w., allotrop dagegen für chemisch einfache, wie Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff u. s. w. . . .

»Die meisten allotropen Zustände der Elemente können ineinander übergeführt werden entweder durch Aenderungen der Temperatur oder durch andere Einwirkungen, welche das Molekulargleichgewicht ändern, z. B. das Ritzen, das den monoklinen Schwefel in den rhombischen verwandelt. Im Allgemeinen werden diese Aenderungen hervorgebracht durch Einwirkungen, welche bei andern Verbindungen eine Dissociation, oder ein verschiedenes molekulares Gleichgewicht hervorbringen. Diese Aenderungen der dimorphen Substanzen können nun erklärt werden entweder durch die Hypothese, dass jede dieser krystallinischen Formen eine besondere Molekulargröße besitzt oder durch die Annahme, dass zwischen einer gleichen Anzahl von Atomen, die zusammen das Molekül bilden, verschiedene Gleichgewichtszustände existiren können. Letztere Auffassung — welche die Annahme einer weit größeren Molekulargröße als gewöhnlich vorausgesetzt wird, nöthig macht — hat Herr Wislicenus aufgestellt. . . .

»Ich glaube vielmehr, dass das einzige Mittel zur Erklärung dieser Thatsachen darin besteht, eine andere Molekulargröße anzunehmen, als die bisher adoptirte, d. h. anzunehmen, dass die krystallinischen Moleküle Polymere der Dampfmoleküle sind, und dass ein verschiedener Grad der Polymerisirung die Ursache ist der Erscheinungen des Dimorphismus und der Allotropie. Wenn wir diese Idee in Formeln ausdrücken wollen, so wird z. B. das hexagonal krystallisirende Wasser ausgedrückt werden müssen durch $m(H_2O)$ und das rhombische Wasser durch $n(H_2O)$. Es ist nicht unmöglich, dass in diesem besonderen Beispiele m und n gleich sind, und dass wir es hier mit einer nur geometrischen Isomerie zu thun haben.«

Klinger*) spricht sich in folgender Weise aus:

»Man kann sich recht wohl die Existenzfähigkeit isomerer Verbindungen plausibel machen, welche alle, ihren chemischen Reaktionen nach, durch z. B. die Constitutionsformel

$$\begin{matrix} CH_3\,CH \diagdown S \diagdown \\ \rangle S\ \rangle CHCH_3 \\ CH_3\,CH \diagup S \diagup \end{matrix}$$

darzustellen wären.

»Die Molekel besitzt bekanntlich, nach der kinetischen Theorie der Gase und der Wärme, zwei Arten kinetischer Energie: die der Schwerpunktsbewegung der Molekel M und die Energie der Atombewegung, welche wiederum in aktuelle A und in potentielle P zu trennen ist.

*) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1027.

Diese letztere, todte Energie P verdankt ihren Ursprung derjenigen Componente der Gesammtatomenergie, welche in derselben, aber entgegengesetzten Richtung wirkt wie die Affinität; sie wird, nach wohl allgemeinerer Annahme, durch Rotationen der Atome veranlasst und kann aufgefasst werden als Energie einer Centrifugalkraft, die bei der Dissociation der centripetal wirkenden Affinitätskraft gleich wird und vor der Dissociation das Wirken eines Theils derselben verhindert. Es ist nun recht wohl denkbar, dass durch äußere Einflüsse, vielleicht durch Druckwirkungen bei gewissen Temperaturen oder indem die Molekel mit andern, in eigenthümlichen Bewegungen begriffenen Molekeln zusammenstößt — also in diesem Fall durch Einfluss von Lösungsmitteln — jene Rotationsbewegungen in Bewegungen anderer Art verwandelt werden, dass also das Verhältnis $M:A:P$ zu Gunsten von M und A auf Kosten von P gestört wird. Die Verbindung würde nun weniger Spannkraft enthalten und, da ein größerer Theil der Affinität zur Wirkung kommt, fester gebundene, aber in derselben Weise gebundene Atome wie die frühere. Unter Bildung einer constanteren Substanz, vielleicht unter Freiwerden von Wärme, ist die Reaktion, durch Druck- oder Contaktwirkung eingeleitet, nicht intermolekular, sondern intramolekular verlaufen. Möglicherweise beruht die Existenz mancher allotropen Modifikationen und sogenannter physikalischer Isomerien auf diesen Verhältnissen, deren eingehendere Betrachtung mir an anderer Stelle erlaubt sein mag.«

Schrauf*) empfiehlt folgende Bezeichnungen: »Allomer**) sind alle jene Körper, welche bei procentual gleicher Zusammensetzung aus ungleich werthenden Atomen oder Atomgruppen der Grundstoffe bestehen, z. B. Lutidin $C_6H_3N(CH_3)_2$ und Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Physikalisch***) heteromer sind Körper mit minimaler Differenz der physikalischen Eigenschaften und gleichzeitig verschiedenem Bau des Radikals (einzelner Atomgruppen).

Physikalisch***) homöomer sind Körper, bei welchen die Atomgruppen gleich, nur ungleich gelagert sind.

(Um diese Definitionen ganz zu verstehen, ist zu berücksichtigen, dass nicht nur Atomgruppen, sondern auch Atome der Grundstoffe Verschiedenheit zeigen können, z. B. Kohlenstoff und Graphiticon, Ferrosum und Ferricum etc.†)

Benzylamin und Toluidin $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)$ sind heteromer. Ortho-, Para-, Metatoluidin homöomer.

---

*) Zeitschr. f. Kryst. **9**, 433, 1884.

) Schrauf, Phys. Min. **2, pag. 170, 1867.

***) Nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise chemisch. O. L.

†) Schrauf schließt sich also theilweise der ersten Theorie der Allotropie an.

In neuester Zeit hat insbesondere die Aufstellung der Theorie der Tautomerie wieder Anlass gegeben, die Allotropie als chemische Isomerie zu deuten.

Manche organische chemische Verbindungen zeigen nämlich gewissermaßen eine Doppelnatur, indem sie sich bei gewissen Reaktionen nicht so verhalten, wie es ihren übrigen chemischen Eigenschaften entspricht, sondern wie eine isomere Verbindung. Laar*) nimmt deshalb an, dass in den Molekülen dieser Körper ein beständiger Platzwechsel der Wasserstoffatome stattfinde und bezeichnet die Erscheinung als Tautomerie. A. v. Baeyer**) erklärt die Erscheinung durch die Annahme labiler Atomgruppirungen (Pseudoformen) neben den stabilen.

Um zu bezeichnen, dass bei einem solchen tautomeren Körper wirklich ein Bindungswechsel nicht nur möglich sei, sondern wirklich stattgefunden habe, gebrauchen Hantzsch und Herrmann***) das von Jacobson†) vorgeschlagene Wort Desmotropie.

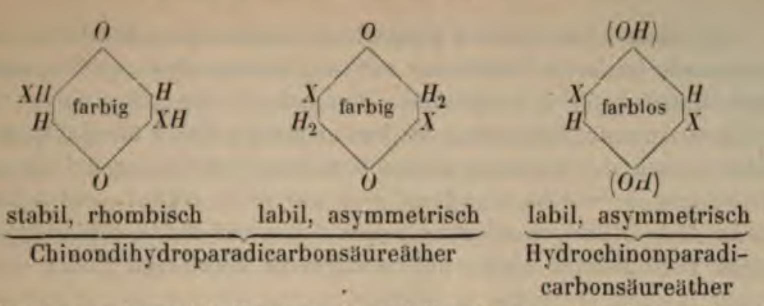
»Unter den durch ihr chemisches Verhalten als tautomer erkannten Körpern befindet sich der Succinylobernsteinsäureäther und eine große Anzahl seiner Derivate. Dieselben reagiren bisweilen als Chinone, bisweilen als Hydrochinone, d. h. im Sinne der durch die Atomgruppirungen $CO \cdot CH(COOC_2H_5)$ und $C(OH)C(COOC_2H_5)$ zu unterscheidenden desmotropen Zustände. . . .

»Wie schon Graebe und Liebermann erkannt haben, sind alle in die Gruppe der Chinone gehörenden Körper durch das Merkmal der Körperfarbe ausgezeichnet. Durch das neuerdings von Zincke††) entdeckte farbige Tetrabromorthochinon wird diese Regel bestätigt und erweitert. Zeigt nun ein als tautomer erkanntes Derivat des Succinylobernsteinsäureäthers Desmotropie und in einer seiner Erscheinungsformen Körperfarbe, so ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass man diese Erscheinungsform mit dem der Sachlage nach möglichen oder sogar erwiesenen Chinoncharakter der Verbindung in Beziehung setzt, besonders da bei Annahme einer andern Constitution die betreffende farbige Modifikation die einzige Ausnahme von der Farblosigkeit aller gleichartigen Derivate des Benzols darstellen würde. . . .

»Für den Atomcomplex $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$ sind also die drei möglichen desmotropen Zustände durch drei physikalisch verschiedene Erscheinungsformen charakterisirt:

---

*) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 648 und **19**, 730.
) Ber. d. d. chem. Ges. **16, 2188.
***) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2801, 1887.
†) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1732, 1887.
††) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1777, 1887.



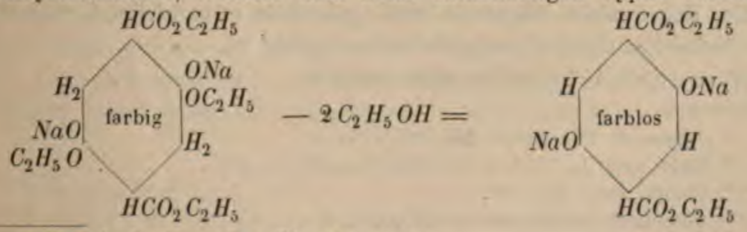
Später machen sich Hantzsch und Herrmann*) indess selbst den Einwand, dass auch Ausnahmefälle existiren:

»Die Metallsalze des »Chinonhydrodicarbonsäureäthers« von der Form $C_6O_2M_2H_2(COC_2OH_5)_2$ enthalten jedesfalls das Metallatom an Sauerstoff gebunden, sollten also, der Formel $C_6H_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$ entsprechend, als Hydrochinonderivate farblos sein, sind aber trotzdem ebenso stark gefärbt, als der freie Ester, der eben deshalb von uns als Chinonhydroderivat aufgefasst wird. Hierzu ist zweierlei zu bemerken.

»Einmal könnte in diesen stets wasserhaltigen Salzen das Wasser theilweise als Constitutionswasser vorhanden sein und so den Chinontypus zurückbilden. Das basische Natriumsalz wäre z. B. hiernach:

$HCO_2C_2H_5$
H — ONa
OH
NaO — H
HO
$HCO_2C_2H_5$
u. s. w.

»Dass einer derartigen Deutung, wenn sie auch, als zu wenig experimentell begründet, nicht bestimmt als richtig hingestellt werden soll, doch ein richtiger Gedanke zu Grunde liegt, dafür spricht unter anderem auch Folgendes: Die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers wird durch direkte Fällung mit Natriumäthylat aus alkoholischer Lösung als rother Niederschlag erhalten, und enthält in diesem Zustande Alkohol gebunden. Beim Trocknen und schon beim Verweilen an der Luft wird dieses Natriumderivat unter starker Gewichtsabnahme weiß: es verliert den Krystallalkohol, welcher dem Salze chinonartigen Typus verleiht.



*) Ber. d. d. chem. Ges. **21,** 1756, 1888.

»Zweitens könnte darauf hingewiesen werden, dass überhaupt manche sogenannte basische Metallsalze mit ungefärbter Base und ungefärbter Säure trotzdem farbig erscheinen. Man gedenke der gelben Salze, welche aus Lactonen unter Sprengung des Lactonenringes durch überschüssiges Alkali entstehen, der ähnlichen gelben basischen chelidonsauren Salze u. s. w.; Erscheinungen, welche allerdings noch gar nicht erklärt werden können, welche indess doch wenigstens zeigen, dass auf Metallverbindungen die obigen Vorstellungen nicht ohne weiteres zu übertragen sind.«

III. Theorie des Polymorphismus.

Schon seit alter Zeit bestand die Meinung, es könne chemisch ein und derselbe Körper in verschiedener Krystallform auftreten. Da manche dieser Modifikationen ebenso gut auch beispielsweise verschiedene Farbe zeigen, hätte man auch von Polychromie und dergleichen sprechen können. Eine eigentliche Theorie war damit noch nicht gegeben. Diese wurde erst aufgestellt von Bravais*), welcher auf den Gedanken kam, es wäre möglich, dass sich dieselben Moleküle nicht nur in ein bestimmtes, sondern in verschiedenartige Raumgitter anordnen könnten. Es könnte z. B., wie Fig. 543 andeutet, in einem Falle die Anordnung in Form eines cubischen Raumgitters stattfinden, im anderen in Form eines hexagonalen.

Polymorphismus.

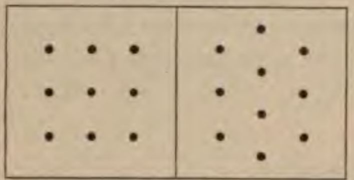


Fig. 543.

Soweit ich es zu beurtheilen vermag, ist diese Theorie die heute verbreitetste**), ja nicht selten wird geradezu als Axiom angenommen, dass allotrope Modifikationen nur krystallographisch, nicht chemisch verschiedene Zustände sind.

Laurent***) und Pasteur†) beobachteten in einzelnen Fällen, die als Dimorphie gedeutet werden konnten, dass die beiden Krystallformen zwar verschieden waren, indess doch noch eine gewisse Aehnlichkeit zeigten, eine Erscheinung, die später noch wiederholt beobachtet wurde (es sei z. B. erinnert an die Modifikationen von Protocatechusäure (Bd. I. pag. 73) und Chinondihydroparadicarbonsäureester (Bd. I. pag. 74)), indess ist die Regel nicht allgemein und jedenfalls unzureichend, um darauf eine Definition des Polymorphismus zu gründen).

Wyrouboff††) äußert sich darüber:

*) Journ. de l'éc. polyt. **20**, 101, 1851.
) Siehe auch L. Fletcher, Phil. Mag. **9, 81, 1880.
***) Compt. rend. **26**, 632.
†) Compt. rend. **26**, 535 und **27**, 367.
††) Bull. soc. min. **8**, 398, 1885.

»Il n'y a que deux façons de concevoir l'architecture des corps, qui diffèrent par leurs propriétés tout en possédant la même composition centésimale: ou bien ils sont formés de molécules identiques diversement disposés ou bien les molécules qui les composent sont elles-même différentes. Dans le premier cas on a le polymorphisme, dans le second l'isomérie.«

Er findet indess selbst, dass sich im gegebenen Falle schwer entscheiden lasse, ob Polymorphismus oder Isomerie vorliege. Früher*) definirte er so: Polymorphe Körper besitzen verschiedene Formen, welche mitunter aber auf einander bezogen werden können, haben verschiedene Dichten und wandeln sich mehr oder weniger leicht in einander um.

Um die Möglichkeit zweier verschiedener Gleichgewichtszustände eines Molekülsystems zu begreifen, könnte man etwa das bekannte Kinderspielzeug, die Nürnberger Scheere beiziehen. Fügen wir derselben noch einige einspringende Federn bei, so wird sich leicht bewirken lassen, dass ähnlich wie bei einem Taschenmesser zwei verschiedene Gleichgewichtszustände möglich sind, der aufgezogene und der zusammengeklappte Zustand, die beide leicht in einander übergehen können. Vielleicht ist nun etwas ähnliches auch bei der Materie möglich, deren inneren Mechanismus wir nicht kennen.

Die Modifikationen würden hiernach stofflich durchaus identisch sein, ja wir wären sogar nicht einmal berechtigt, von verschiedenen festen Zuständen zu sprechen, es handelte sich lediglich um eine Art Deformation desselben Körpers, so wie wir ja auch nicht das mindeste Bedenken tragen z. B. ein Stück Wachs oder Thon, mag es nun zu dieser oder jener Form geknetet sein, für denselben Körper im gleichen Zustande zu halten.

Dass in manchen Fällen eine Verschiedenheit der übrigen Eigenschaften ohne Weiteres zu Tage tritt, z. B. die Verschiedenheit der Färbung von gelbem und rothem Quecksilberjodid, die Verschiedenheit des spezifischen Gewichts, der optischen Eigenschaften, der elektrischen Leitungsfähigkeit etc. wird nur als nebensächlich betrachtet, können ja doch durch Beugung und Interferenz, ja schon durch einfache Spiegelung und Brechung**) sehr mannigfaltige Farbenerscheinungen beim gleichen Stoffe erzeugt werden und genügt schon eine einfache Compression eines Metalls, um dessen Dichte und elektrische Leitungsfähigkeit zu ändern.

Allein selbst wenn wir absehen von allen Bedenken und berech-

---

*) Bull. soc. min. **5**, 35, 1882.

**) Z. B. bei Christiansen's Monochromen, breiige Mischungen von Glaspulver mit Benzol und Schwefelkohlenstoff.

tigten Einwänden, die sich hiergegen geltend machen, so steht der Theorie des Polymorphismus eine sehr große Schwierigkeit entgegen.

Sie steht in direktem Widerspruch mit dem von Haüy aufgestellten Fundamentalgesetze der Krystallographie, welches gerade durch seine Einfachheit große Wahrscheinlichkeit besitzt, dass nämlich *jedem Körper nur eine einzige Krystallform zukomme, dass nur eine einzige Gleichgewichtslage des Molekularsystems denkbar sei.*

Hierzu kommt, dass wir uns die Moleküle nothwendig in äußerst heftiger Bewegung befindlich vorstellen müssen, wobei völlig unverständlich bleibt, wie bei diesem Gewimmel der kleinsten Theilchen mehr als ein Gleichgewichtszustand möglich sein soll. Allerdings ist andererseits nicht zu leugnen, dass, insbesondere bei den beiden oben citirten Beispielen, eine gewisse Verwandtschaft zu der künstlichen Zwillingsbildung durch Druck vorhanden ist, die man sich wohl kaum anders als ein Umkippen des Raumgitters in eine andere Gleichgewichtslage vorstellen kann, doch möchte ich diese Analogie nur für eine äußerliche halten.

IV. Theorie der Zwillingsstruktur.

Auf Grund der Beobachtungen, nach welchen bei der Umwandlung einer Modifikation in eine andere, abgesehen von Volumänderung, keine äußeren Formänderungen eintreten*), glaubt Mallard (1876 und 1884) annehmen zu müssen, dass das Raumgitter bei der Umwandlung nicht geändert werde, dass vielmehr die Moleküle nur Drehungen um ihre Schwerpunkte ausführen, also gegenseitig in Zwillingsstellung gerathen, wobei allerdings vorausgesetzt werden muss, dass sie nicht kugelförmig, sondern anders gestaltet sind.

Molekulare Hemitropie.

Vor der Umwandl. Nach der Umwandl.

Fig. 544.

Man könnte also etwa so, wie es Fig. 544 andeutet, die Moleküle als kleine Kegel denken und (dieselben in Schichten horizontal liegend angenommen) sich so drehen lassen, dass je zwei über einander stehende um 120° verdreht sind. Insofern dabei alle Stellungen sich regelmäßig wiederholen, betrachtet Mallard jede Periode als neues Molekül und dehnt seine Theorie in dieser Art auch auf die chemische Polymerisation aus.

Auch diese Theorie trifft der gleiche Vorwurf, wie die vorige, vielleicht sogar noch in höherem Grade. Wie sollen die Moleküle bei den

*) Wovon indess meine Beobachtungen an Chinondihydroparadicarbonsäureester und Protocatechusäure (Bd. I. S. 78) eine Ausnahme machen.

lebhaften Bewegungen, die sie ausführen, die z. B. bei der Elektrolyse des Jodsilbers, selbst bei der Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen zu völliger Spaltung der Moleküle führen kann, beliebig lange ihre verdrehten Stellungen beibehalten? Und selbst wenn man sich auf die Analogie der Umwandlung mit künstlicher Zwillingsbildung beruft, welche in einzelnen Fällen ebenfalls durch Wärme, ebenso wie die Umwandlung hervorgerufen werden kann, so ist wohl der fundamentale Unterschied zu beachten, dass die Zwillingsbildung nur bei einseitiger Erwärmung, d. h. indirekt, in Folge der durch die thermische Ausdehnung bedingten Spannungen veranlasst wird, während die Umwandlung gerade bei möglichst gleichmäßiger und langsamer Erwärmung eintritt.

Wollte man indess auch diese Schwierigkeit als unerheblich unbeachtet lassen, so wäre zunächst abzuwarten, was sich dann auf solche Weise überhaupt erklären lässt. Im günstigsten Falle reduciren sich die Zwillingssysteme auf die Sohncke'schen Punktsysteme, und die Mallard'sche Theorie sagt also überhaupt nichts anderes aus, als dass die gewöhnliche Theorie des Polymorphismus insofern unvollkommen ist, als sie nur die Bravais'schen Raumgitter in Betracht zieht, nicht die übrigen, und dass immer nur Umwandlung in ein solches Gitter möglich ist, dessen Netzebenen denjenigen des ursprünglichen parallel sind (eine Beschränkung, die übrigens aus dem schon angeführten Grunde (S. 406 Anmerk.) unzulässig ist).

In neuerer Zeit findet die Mallard'sche Theorie manche Anhänger. So haben sich Sohncke und Wulff und theilweise wenigstens auch Groth für dieselbe ausgesprochen.

Mallard ist übrigens nicht der Erste, welcher versucht hat, die Existenz verschiedener Modifikationen auf Bildung von Molekülgruppen zurückzuführen; ähnliche Versuche wurden früher schon mehrfach gemacht, doch legte man kein Gewicht auf die regelmäßige Anordnung der Moleküle in den Gruppen und dachte sich diese als wirkliche Agglomerate, nicht wie Mallard als einfache Perioden im Uebrigen gleich oder nahe gleichweit auseinander stehender Moleküle.

Nachstehend citire ich eine Betrachtung über solche Krystallmoleküle aus A. Naumann, »Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen«*), welche sich speziell an zwei Beispiele, die Modifikationen von Quecksilberjodid und Kalkcarbonat anschließt.

»Diese Verschiedenheiten sind zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppirung identischer Gasmoleküle, wie HgJ_2, oder in Gasform als kleinste denkbarer Moleküle, wie $CaCO_3$, zu zusammengesetzteren Molekülgruppen, zu Krystallmolekülen, welche die kleinsten Mengen eines

*) Heidelberg 1872, pag. 53.

Krystalls bezeichnen, die als solcher für sich bestehen. Rothes und gelbes Quecksilberjodid stellen verschiedene isomere Verbindungen gleichartiger Grundmoleküle HgJ_2 dar. Aragonit und Kalkspath sind aus dem nämlichen Bestandtheil $CaCO_3$ aufgebaut, nur in verschiedener Anordnung des letzteren, welche sich unter Anderem auch durch einen verschiedenen Energieinhalt kundgiebt, indem der Aragonit beim Lösen in Salzsäure mehr Wärme frei werden lässt als der Kalkspath.

»Wie man nach diesen Beispielen die Krystallmoleküle von Atomverbindungen als Molekülverbindungen der Gasmoleküle oder kleinstdenkbaren Moleküle derselben unter sich auffassen muss, in entsprechender Weise darf man die Krystallmoleküle von Molekülverbindungen auffassen als zusammengesetztere Gruppen der kleinstmöglichen Moleküle der Molekülverbindung. Es erklärt sich dann das Vorkommen derselben Molekülverbindung in verschiedener Form und mit verschiedenen sonstigen Eigenschaften durch eine verschiedene Anordnung desselben Grundmoleküls zu zusammengesetzteren Molekülen, wie z. B. die Verschiedenheit des quadratischen und des monoklinischen*) wasserhaltigen Nickelsulfats $Ni_2(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, des gewöhnlichen rhombischen und des monoklinischen wasserhaltigen Magnesiumsulfats $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, der dimorphen Modifikationen des wasserhaltigen Manganchlorürs $Mn_2Cl_4 \cdot 8 H_2O$.

»Man ist also genöthigt, wenigstens für die in verschiedenen Krystallformen vorkommenden, für die polymorphen Körper, die Moleküle im festen Zustand aufzufassen als Molekülverbindungen nach festen, wenn auch noch unbekannten, Verhältnissen einer größeren Zahl von Gasmolekülen oder kleinstdenkbaren Molekülen.«

Dieselbe Ansicht wurde später von Anderen, insbesondere von Zincke**) und Laubenheimer***), zur Erklärung der von ihnen beobachteten Fälle von Monotropie wieder beigezogen. Zincke stellt dabei die verschiedene Struktur der Molekülgruppen in Parallele zu der verschiedenen Anordnung der Atome im Molekül bei chemisch isomeren Körpern und benennt deshalb die Erscheinung als »physikalische Isomerie«, da die Moleküle nicht durch chemische Affinität, sondern die Cohäsionskraft, eine rein physikalische Kraft, zusammengehalten werden.

Wyrouboff†) bemerkt hierzu, wie mir scheint mit Recht:

»En se plaçant à ce point de vue, on pourrait dire avec M. Zincke qu'il n'y a dans les deux cas qu'une isomérie, qui est tantôt moléculaire, tantôt atomique, mais il me semble préférable de s'en tenir aux dénominations anciennes, acceptées par tout le monde, et qui ont

*) Lecoq de Boisbaudran, Jahresbericht für Chemie. 1868, pag. 46.

) Zincke, Lieb. Ann. **182, 244, 1876.

***) Laubenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, pag. 767.

†) Bull. soc. min. **8**, 398, 1885.

l'avantage de ne point procéder de conceptions nécessairement hypothétiques sur les molécules et les atomes.«

Die Theorie der physikalischen Isomerie, wie sie die genannten Autoren auffassten, ist in der That nur eine Weiterführung der Theorie des Polymorphismus, ähnlich wie Mallard's Theorie der molekularen Hemitropien, und der Gebrauch des Wortes Isomerie musste nothwendig zu Verwechslungen Anlass geben, an welchen es auch thatsächlich nicht gefehlt hat.

So kam es auch, dass die ersten Arbeiten des Verfassers über diesen Gegenstand den Titel »Ueber physikalische Isomerie« tragen, obschon gerade das Gegentheil gemeint ist, dass die betreffenden Erscheinungen nicht als Fälle von Polymorphie, sondern vielmehr als Fälle einer besonderen Art von chemischer Isomerie, einer Isomerie unter sich chemisch (nicht physikalisch) verbundener Moleküle aufgefasst werden sollten, wie übrigens schon daraus ersichtlich ist, dass der Verfasser jederzeit Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen (als chemische Erscheinungen) strenge unterschied von solchen nach veränderlichen Verhältnissen, während Naumann und Andere diese beiden Erscheinungen als Spezialfälle derselben Molekularanordnung betrachten.

Da sich indess allmählich der Ausdruck physikalische Isomerie in dem Sinne, wie er vom Verfasser gebraucht wurde, eingebürgert hat, so dürfte es wohl zweckmäßig sein, ihm seine jetzige Bedeutung zu belassen, zumal da es sich ja nur um eine Theorie handelt, die vielleicht nur von kurzer Lebensdauer ist, dagegen für den von Naumann, Zincke und Mallard gemeinten Fall den seit alter Zeit gebräuchlichen Ausdruck Polymorphie beizubehalten. In diesem Sinne spricht sich auch Groth*) aus, von dessen Ansicht die meinige nur in so weit abweicht, als ich die Existenz einer Polymorphie in dem definirten Sinne für unmöglich halten, vielmehr alle hierher gehörige Erscheinungen als Fälle von physikalischer Isomerie (in meinem Sinne) betrachten möchte.

V. Theorie der physikalischen Isomerie.

Durch eingehende Beobachtung der Umwandlungserscheinungen wurde ich dazu geführt, dieselben in Parallele zu stellen zu der Umwandlung krystallwasserhaltiger Salze und ähnlicher sogenannter Molekülverbindungen, wie dies in Bd. I. Seite 605 bereits erörtert wurde. Es wären hiernach vom Standpunkte der Molekulartheorie auf diese Modifikationen dieselben Vorstellungen anzuwenden, die man sich bezüglich des Wesens der Molekülverbindung macht. Ueber die wahrscheinlichste Constitution der letzteren gehen nun allerdings die Meinungen vielfach

*) Ueber die Molekularbeschaffenheit der Krystalle. München 1888.

auseinander, doch, wie mir scheint, mit Unrecht. So bemerkt Wyrouboff (l. c.):

»Il faut remarquer de plus, que nous sommes loin d'être d'accord sur les limites précises, qui séparent les phénomènes chimiques des phénomènes physiques. Qu'est-ce, par exemple, que l'eau de cristallisation un mélange ou une combinaison?«

Ich möchte glauben, dass diese Unklarheiten einzig bedingt sind durch missverständliche Auffassung üblicher Bezeichnungen, nicht durch das Wesen der Sache selbst. Wie schon vielfach hervorgehoben wurde, giebt es einen ganz scharfen, präcisen Unterschied zwischen rein chemischen Verbindungen und solchen, die entweder ausschließlich oder wenigstens theilweise physikalische Mischungen sind. Im ersten Falle ist das Verbindungsverhältnis ein ganz constantes, in strengster Uebereinstimmung mit den stöchiometrischen Gesetzen*) stehendes, im andern Falle ein entweder ganz beliebig oder wenigstens innerhalb gewisser Grenzen willkürlich veränderliches, so dass auch die praktische Unterscheidung beider Fälle nicht den geringsten Schwierigkeiten begegnet. Die krystallwasserhaltigen Salze sind nun ganz unzweifelhaft Verbindungen nach constantem Verhältnis und die verhältnismäßig seltenen Abweichungen von den stöchiometrischen Gesetzen, dass nämlich zuweilen Bruchtheile eines Molekulargewichts Wasser in der Verbindung enthalten sind, erscheinen in Anbetracht mancher Fehlerquellen der Untersuchung und Unsicherheit der gewählten Formel ganz ohne Belang. Die Frage, ob diese Verbindungen wirklich chemische oder nur Mischungen seien, ist deshalb nach meiner Ansicht durchaus keine offene, sondern längst entschieden, sie müssen nothwendigerweise den chemischen zugezählt werden.

Wenn manche der häufig wechselnden chemischen Theorien, z. B. die jetzige Strukturtheorie, nicht im Stande sind, die Verbindungen mit Krystallwasser in ihr System einzureihen, so beweist dies nur, dass die betreffende Theorie noch nicht vollkommen ist, sondern weiterer Verbesserungen bedarf; man wird nie berechtigt sein, einen in der Natur so scharf ausgeprägten Unterschied, wie den zwischen Verbindungen nach festen und veränderlichen Verhältnissen, zu Gunsten einer Molekulartheorie unbeachtet zu lassen.

Aus praktischen Gründen nun, um trotz dieser Schwierigkeit die im übrigen sehr werthvolle chemische Strukturtheorie nicht aufgeben oder abändern zu müssen, hat man diejenigen chemischen Verbindungen, welche ihr**) nicht genügen und außerdem dadurch gekennzeichnet sind, dass sie sich in ganze Moleküle anderer Verbindungen zerspalten oder aus solchen herstellen lassen, insbesondere nach dem Vorgange

*) Dagegen nicht mit den Werthigkeitsverhältnissen.

**) D. h. den angenommenen Werthigkeitsverhältnissen.

von Kékulé, als Molekularadditionen oder Molekülverbindungen von den atomistischen chemischen Verbindungen abgesondert, wodurch das erstrebte Ziel aufs beste erreicht ist.

Der Umstand nun, dass diese Verbindungen, welche der Theorie nicht genügen wollen, gerade Verbindungen ganzer geschlossener Moleküle unter sich sind, ähnlich wie die übrigen Verbindungen von Atomen unter sich, hat es nahe gelegt anzunehmen, dass bis zu gewissem Grade ein wirklicher Unterschied bestehe, dass die Kräfte, welche die Moleküle aneinander binden, nicht diejenigen seien, welche die Verkettung der Atome bewirken, dass also eine Erweiterung der Theorie durch Vermehrung der Anzahl der Werthigkeiten, d. h. der Anziehungspunkte der einzelnen Atome nicht der wahre Ausdruck der Thatsachen sein würde, dass vielmehr die durch Vereinigung mehrerer Atome entstandenen Moleküle von selbst neue, den Atomen nicht zukommende Affinitäten erhielten, die sie befähigten, sich ähnlich wie Atome, zwar nicht mit solchen, wohl aber mit anderen Molekülen zu verbinden. Man könnte sich dies z. B. in der Art denken, dass den Atomen außer den gewöhnlichen noch andere, weit schwächere Werthigkeiten zukommen, die bei isolirten Atomen unwirksam sind, indess bei Vereinigung mehrerer Atome sich gegenseitig verstärken u. dergl. Vielleicht bringt die Zukunft eine bessere Theorie, vielleicht auch sind die Atomtheorien überhaupt unmöglich. Jedenfalls, glaube ich, darf man nicht davon abgehen, die krystallwasserhaltigen Verbindungen und damit auch die enantiotropen und monotropen Modifikationen als chemische Verbindungen zu bezeichnen.

Ebenso nun, wie ein krystallwasserhaltiges Salz durch Vereinigung von Salz- und Wassermolekülen entsteht, dachte ich mir die Modifikationen eines Körpers als chemische (nicht wie zuvor von anderer Seite geschehen war, als physikalische) Verbindungen mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem größeren Complex.

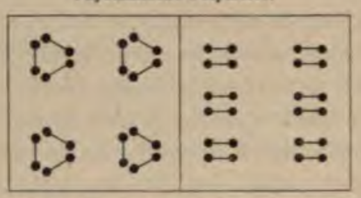
Der Ausdruck physikalisch isomer ist also nicht so zu verstehen, als ob es sich um eine Wirkung der Cohäsion (d. h. physikalischer Kräfte) handle, sondern so, dass die Aenderung in dem sogenannten physikalischen Molekül stattfindet, demjenigen kleinsten Theilchen, welches durch mechanische Theilung entstanden gedacht werden kann.

Sollte einmal eine neue chemische Theorie auftauchen, welche die Schranke zwischen Atom- und Molekülverbindungen, somit auch die zwischen chemischer und physikalischer Isomerie niederreißt, so hat man nur die Worte »chemisch« und »physikalisch« zu streichen und sofort sind ohne alle Störung und Verwirrung der Terminologie die Erscheinungen auch der neuen Theorie wieder angepasst.

Wäre die Theorie der Molekülverbindungen richtig, so müssten sich

entsprechend den chemisch polymeren und metameren Verbindungen auch **physikalisch polymere** und **metamere** unterscheiden lassen, d. h. Verbindungen, deren (durch Addition einfacher chemischer Molekülen entstandene) zusammengesetzte (physikalische) Moleküle verschiedene Mengen einfacher (chemischer) Moleküle enthalten und solche, die gleiche Mengen chemischer Moleküle, aber in verschiedener Anordnung enthalten, wie dies in den Figg. 545 und 546 anzudeuten versucht ist.

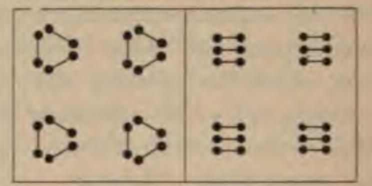
Physikalische Polymerie.



Vor der Umwandl. Nach der Umwandl.

Fig. 545.

Physikalische Metamerie.



Vor der Umwandl. Nach der Umwandl.

Fig. 546.

In der That findet sich das merkwürdige Resultat, dass sich thatsächlich die bis jetzt beobachteten Erscheinungen von physikalischer Isomerie mit sehr wenig Ausnahmen in zwei Gruppen zusammenstellen lassen. Bei der einen Gruppe, die ich enantiotrope genannt habe, lässt sich die Umwandlung durch entsprechende Temperaturänderung rückgängig machen, bei der anderen, der monotropen, findet sie (wenigstens im festen Zustande) immer nur im einen Sinne statt.

Man kann nun erwarten, dass complicirte physikalisch polymere Modifikationen durch Wärme sich in einfacher zusammengesetzte umwandeln, indem sich alle Moleküle in einfachere spalten, ebenso wie dies auch bei den lockeren chemischen Verbindungen der Fall ist, welche durch Erwärmung in einfachere, in diesem Falle aber verschiedenartige Bestandtheile sich auflösen. Ebenso wie die letzteren sich beim Abkühlen wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigen, so wäre auch zu erwarten, dass die durch Erwärmung bewirkte Umwandlung der complicirter constituirten Modifikation in die einfachere bei der Abkühlung wieder rückgängig würde.

Im andern Falle, wenn physikalisch metamere Modifikationen vorliegen, wäre dagegen denkbar, dass die eine Anordnung der chemischen Moleküle im physikalischen Sinne eine gegen äußere Kräfte und gegen die Wärmebewegung stabiler wäre als die andere, so dass durch Erschütterungen, Temperaturänderungen und dergleichen wohl Umkippen der labilen Anordnung in die stabile bewirkt werden kann, nicht aber Umwandlung der stabilen zurück in die labile.

Das Verhalten der enantiotropen und monotropen Modifikation stimmt anscheinend recht gut zu diesen Vermuthungen, so dass die ersteren als

physikalisch polymer, die letztere als physikalisch metamer gedeutet werden können, doch ist wohl zu beachten, dass wenigstens in Lösungen und im Gaszustand, wie namentlich die in Bd. I auf S. 678 erörterten Fälle zeigen, chemische Umsetzungen, welche unzweifelhaft nur auf Stellungsänderung der Atome, nicht auf Polymerisation beruhen, ebenso gut umkehrbar sein können, wie enantiotrope Umwandlungen, so dass gerade das wesentliche Unterscheidungsmerkmal der beiden Arten von Allotropie uns in dieser Hinsicht keinen sichern Anhaltspunkt giebt.

Aehnlich wie Mallard's Theorie der Zwillingsstruktur eine Fortbildung der älteren Theorie des Polymorphismus ist, so ist meine Theorie der physikalischen Isomerie eine Weiterbildung der Theorie der chemischen Isomerie, insofern sie die Isomerie auch auf (chemische) Molekülverbindungen ausdehnt und zur Erklärung der allotropen Modifikationen die letzteren allein herbeizieht.

Selbst abgesehen von verschiedenen schon erörterten Umständen, welche die Theorie des Polymorphismus als minder wahrscheinlich erscheinen lassen, sprechen für die Theorie der physikalischen Isomerie die zahlreichen guten Dienste, die sie bei Auffassung sämmtlicher Vorgänge bietet, bei welchen es sich um Ausscheidung von festen Körpern aus flüssigen oder gasförmigen Körpern oder Auflösungen oder Anomalien im Verhalten von Flüssigkeiten und Gasen handelt, wie dies schon bei der Behandlung der Thatsachen dargethan wurde.

Will man wirklich die Theorie des Polymorphismus ernstlich durchführen, so darf man nicht dabei stehen bleiben zu zeigen, dass einzelne krystallographische Erscheinungen unter anderem auch durch sie erklärt werden können; man muss vielmehr versuchen, sie consequent auf das ganze Gebiet der Erscheinungen anzuwenden, und dann dürfte sich vielleicht herausstellen, dass sie trotz ihrer Einfachheit, oder richtiger in Folge derselben, gänzlich undurchführbar ist.

Das geringe Maß größerer Complikation, welches die Theorie der physikalischen Isomerie bietet, wird reichlich wieder eingebracht durch die wesentlichen Vereinfachungen aller übrigen Erklärungen und insbesondere durch die Beseitigung zahlreicher Ausnahmen zweier Sätze, die mir für die molekulare Mechanik von ganz fundamentaler Wichtigkeit zu sein scheinen, nämlich:

I. Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform oder, zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder molekulare Verbindungen.

II. Kein Körper besitzt mehr als einen Aggregatzustand*); die sogenannten drei Aggregatzustände eines Körpers sind thatsäch-

*) In Anbetracht der Möglichkeit geringer stetiger Aenderungen, z. B. thermische Ausdehnung, richtiger: eine der drei Arten von Aggregatzuständen.

lich drei chemisch verschiedene Körper, wenn auch nicht von der Ordnung der atomistisch, sondern der molekular Isomeren.

Giebt man diese Theorie zu, so wären die Kräfte, welche bei der allotropen Umwandlung auftreten, vielleicht theilweise chemischer Natur und es lassen sich möglicherweise an die Analogie, welche sie mit elastischen Kräften zeigen, noch interessante weitere Betrachtungen anknüpfen.

Unter Elasticität versteht man, wie in Bd. I. pag. 41 u. ff. erörtert, zwei verschiedene Erscheinungen:

I. Volumenelasticität. — Jeder homogene Körper, dessen Volumen verkleinert (vergrößert) worden ist, sucht mit einer gewissen Kraft sein normales Volumen wieder zu erreichen.

II. Verschiebungselasticität. — Eine Aenderung der Struktur ohne Volumenänderung weckt eine Kraft, die die Aenderung wieder rückgängig zu machen sucht, wenigstens bis zu der sogenannten Elasticitätsgrenze.

Ganz analog zum Falle I sucht eine durch Aenderung des Druckes bei constantem Volumen bewirkte allotrope Umwandlung (z. B. bei Schwefel, Jodsilber) mit einer bestimmten Kraft wieder rückgängig zu werden, und zwar ist diese Kraft von der Temperatur abhängig, entweder positiv oder negativ speciell bei der Umwandlungstemperatur = 0.

Die Analogie zum Falle II* bildet die drehende Wirkung, welche (z. B. bei Protocatechusäure, Chinonhydrodicarbonsäureester) die Moleküle der einen Modifikation an der Grenzfläche auf diejenige der anderen ausüben. Schon eine geringe entgegenwirkende äußere Kraft genügt, um sie zu compensiren, verstärkt man aber die Wirkung durch geeignete Aenderung der Temperatur, so tritt Gleiten der Moleküle ein, d. h. bleibende Deformation ganz ähnlich wie im Falle zu starker elastischer Verschiebung.

Poynting (vgl. Bd. I. pag. 821) und später Planck (1882) haben darauf aufmerksam gemacht, dass die Theorie ebenso wie zu einem kritischen Punkt für den Uebergang aus dem flüssigen in den Gaszustand auch zu einem kritischen Punkt für den Uebergang aus dem festen in den Gaszustand führe, sowie auch für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen, oder wie wir es noch allgemeiner aussprechen können, überhaupt für den Uebergang aus einer von verschiedenen physikalisch isomeren Modifikationen in eine andere. Planck äußert sich z. B.: »... so wäre bei etwa —120° C. die Schmelzwärme des Eises gleich Null und es wäre dies der kritische Punkt der Schmelzcurve. Für diesen Punkt, dem ein Druck von etwa 15000 Atmosphären entsprechen würde, wäre Wasser und Eis identisch, was man sich durch die Annahme vorstellen kann, dass Wasser gegen diesen Punkt hin immer zäher, dagegen Eis immer weicher wird.«

Ein solcher continuirlicher Uebergang eines krystallisirten in einen flüssigen Körper scheint mir vom Standpunkte der physikalischen Isomerie ebenfalls von großem Interesse zu sein. Aehnliches könnte man auch z. B. für den Uebergang des regulären in das hexagonale Jodsilber behaupten und hätte also hier einen continuirlichen Uebergang aus einem Krystallsystem in ein anderes.

Die Molekulartheorie, von der übrigens Herr Planck (anschließend an die bekannte Maxwell'sche Dämonenhypothese) behauptet, dass sie dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widerspreche, dürfte bei Erklärung obiger continuirlicher Umwandlungsvorgänge in große Verlegenheit gerathen, da hier nicht wie bei der kritischen Temperatur der Dämpfe eine in allmählich steigendem Maße stattfindende Auflösung der einen Modifikation in der andern angenommen werden kann. Man müsste annehmen, dass unter Druck eine Lockerung der Moleküle möglich ist, welche einen continuirlichen Uebergang in einen andern Complex ermöglicht. Leider lassen sich diese andern kritischen Temperaturen mit den uns zu Gebote stehenden Hilfsmitteln nicht beobachten.

h) Das Krystallwachsthum.

Die Ansicht Davy's über die Molekularbewegung in Flüssigkeiten wurde schon auf Seite 369 erwähnt. Nach Fr. Mohr (1837) ist ein flüssiger Körper ein solcher, bei dem die in Vibration befindlichen Moleküle sich so weit von einander entfernen, dass sie kaum eben noch in ihre gegenseitigen Anziehungssphären gelangen, die Cohäsion der Flüssigkeiten muss also wesentlich geringer, als die der festen Körper sein*).

Clausius (1857) äußert sich:

»Im flüssigen Zustande haben die Moleküle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinandertreibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältnis zur gegenseitigen Anziehung der Moleküle nicht stark genug, um die Moleküle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molekül an bestimmten Nachbarmolekülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molekülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolekülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Moleküle statt, aber so, dass die Moleküle dadurch

*) Vergl. Bd. I. pag. 243 und Bd. II. pag. 243.

nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne äußeren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.«

Die Erklärung der Strömungserscheinungen in Flüssigkeiten bietet der Molekulartheorie keine besonderen Schwierigkeiten. Die innere Reibung ergiebt sich direkt als das Resultat der molekularen Stöße, durch welche eine irgendwo hervorgebrachte Vermehrung der Geschwindigkeit sich rasch von Schicht zu Schicht fortpflanzt, ähnlich, doch wesentlich schneller, wie eine Temperaturerhöhung, welche ebenfalls nur in einer Erhöhung der molekularen Geschwindigkeit besteht.

Befindet sich in einer strömenden Flüssigkeit ein ruhender Körper (oder umgekehrt), so findet an einem Punkte ein fortwährendes Aufreißen und entsprechend hinter dem Körper ein Wiederzusammengehen der Flüssigkeit statt. Ebenso da, wo die Axe eines Wirbelrings die Oberfläche der Flüssigkeit trifft. Es ist klar, dass hier nicht die Cohäsion, wie man etwa denken könnte, sondern nur die innere Reibung in Betracht kommt. Die Molekulartheorie liefert dafür eine anschauliche Vorstellung.

Auf wesentliche Schwierigkeiten stößt nun aber die Erklärung des Wachsthums der Krystalle.

Betrachtet man die Krystallisationskraft als Resultirende der an der Krystalloberfläche wirkenden Molekularkräfte, also vorzugsweise der Cohäsionskräfte der Krystalltheilchen selbst, so folgt, dass diese Kraft an Ecken und Kanten, mögen diese aus- oder einspringende sein, kleiner sein muss als mitten auf den Flächen. Es ist dies leicht zu erkennen, indem man sich einen angezogenen Punkt unmittelbar in der Ecke oder Kante befindlich denkt und um diesen eine Kugel beschreibt mit einem Radius gleich der größten Entfernung, aus welcher die in Betracht kommenden Molekularkräfte noch wirksam sind, die sogenannte Wirkungssphäre. Befindet sich dieser Punkt z. B. an einer ausspringenden Ecke, so bildet der von der Wirkungssphäre ausgeschnittene Theil des Krystalls einen Kugelsektor; befindet sich der Punkt dagegen auf einer ebenen Fläche, so ist dieser Theil eine Halbkugel, enthält also mehr anziehende Punkte als im ersten Fall und führt somit auch zu einer größeren Resultirenden. Befindet sich der angezogene Punkt an einer einspringenden Ecke, so ist zwar die Quantität der von der Wirkungssphäre eingeschlossenen Krystallsubstanz größer, als wenn er sich auf einer ebenen Fläche befände; denkt man sich aber von dieser Krystallsubstanz einen halbkugelförmigen Theil abgetrennt, so ist einleuchtend, dass der übrig bleibende Rest eine Resultante liefert, die in entgegengesetzter Richtung wirkt wie diejenige der Kräfte der Halbkugel, so dass also, wenn beide Theile zusammen wirken, die Gesammtkraft kleiner ausfällt, als wenn nur die Halbkugel vorhanden wäre, d. h. der Punkt

sich auf einer ebenen Fläche befände. Man wird also hiernach annehmen müssen, dass das normale Krystallwachsthum immer auf den Flächen gleichmäßig stattfindet. Nur in der Nähe der Ecken mag der Fall eintreten, dass dort die Kraft nicht zureicht, in gleicher Zeit ebensoviel Theilchen zur Ausscheidung zu bringen, wie auf den Flächen, so dass dort, da sich der Vorgang dann gleichmäßig wiederholen wird, molekulare Treppenbildung eintritt, also unter Umständen eine neue Krystallfläche auftritt.

Auffallend ist, dass die Krystallisationskraft auf geschliffenen Flächen größer ist, als auf den natürlichen, welche somit auch Flächen minimaler Krystallisationskraft genannt werden können, ferner auf den Flächen größer als auf Kanten und Ecken. So wenigstens lässt sich bis jetzt allein die sogenannte »Ergänzung« verletzter Krystalle beim Weiterwachsen und das Auftreten eines bestimmten von Lösungsmittel, Temperatur etc. abhängigen Krystallhabitus erklären. Frankenheim sucht dies darauf zurückzuführen, dass ihre Wirkung nicht allein eine attraktive, sondern auch richtende ist.

»An den einspringenden Winkeln, wo die Theilchen von zwei oder drei Seiten zugleich angezogen und in ihrer Lage bestimmt werden, ist die Kraft größer als an einer Ebene. Die Theilchen werden sich daher an diesen einspringenden Winkeln und Ecken mit größerer Schnelligkeit ablagern, als an anderen Orten und der Krystall wird schnell wachsen, bis alle einem Individuum angehörigen einspringenden Winkel verschwunden sind.«

Durch die Auffassung der Krystallisationskraft als Resultante der anziehenden Wirkungen von Krystall- und Lösungsmolekülen wird einigermaßen verständlich, in wie fern man die Ausbildung von Krystallflächen, den Habitus des Krystalls, dadurch oft erheblich abändern kann, dass man die Natur des Lösungsmittels, sowie auch Temperatur und Schnelligkeit der Krystallisation ändert, in so fern nämlich auch die Theilchen des Lösungsmittels einen nicht unerheblichen subtraktiven Theil zu der als Krystallisationskraft erscheinenden Resultante beitragen, die beiden anderen Faktoren aber deshalb muthmaßlich von Wirkung sind, weil es sich nicht um ein statisches Problem, sondern um einen molekularen Bewegungsvorgang handelt. Das Auftreten sehr complicirter Krystallformen erklärt sich wohl größtentheils durch wechselnde Bedingungen während der Krystallisation, namentlich wechselndes Wachsen und Wiederauflösen, die zeitlich nach einander folgenden Wirkungen sieht man dann an dem fertigen Krystall neben einander als Combination vieler Flächen dauernd erhalten. Unter constanten Versuchsumständen gebildete Krystalle, wie sie bei mikroskopischen Versuchen entstehen, zeigen in der Regel sehr einfache Formen.

Nach Pfaundler hätte man sich das Gleichgewicht eines Krystalls in gesättigter Lösung als bewegliches zu denken, derart, dass in der Zeiteinheit gleichviel Moleküle angezogen, wie freigelassen werden, so dass unter Umständen selbst allmähliche Formänderungen (ohne Aenderung des Volumens) eintreten können. Pfaundler selbst bemerkt darüber:

»Es kann also jeder Krystall in seiner für irgend eine Temperatur gesättigten Lösung ohne Aenderung seiner Gesammtmasse oberflächliche Aenderungen erleiden, bis er die haltbarste seiner Gestalten angenommen hat.«

Nach Curie wäre diese haltbarste Gestalt diejenige, die die geringste Oberflächenspannung besitzt*).

Auch Sohncke schließt sich dieser Ansicht von Curie an, wodurch er allerdings auf die Schwierigkeit stößt, dass die häufigsten Flächen zugleich auch Spaltungsflächen sein müssen. Seine eigenen Worte sind:

»Nun muss aber ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie einer Krystallfläche und ihrer Flächendichtigkeit bestehen. Nämlich für eine Fläche von dichtester Besetzung können die Molekularkräfte keine Arbeit mehr leisten, weil die Theilchen einander nicht weiter genähert werden können: die potentielle Energie einer solchen Fläche muss also ein Minimum sein. In dem Maße, als die Flächendichtigkeiten der verschiedenen Krystallflächen geringere sind, müssen ihre Oberflächenenergien (oder Capillarconstanten) größer sein. Hiernach scheint es also in der That nothwendig, dass die verschiedenen möglichen Krystallflächen an der wirklichen Begrenzung des Krystalls im Allgemeinen in dem Maße geringeren Theil nehmen, als ihre Flächendichtigkeiten geringere sind.

»Die Flächendichtigkeit kann indessen nicht der einzige Faktor sein, der für die Häufigkeit des Auftretens einer Krystallfläche maßgebend ist. Dies ergiebt sich schon daraus, dass die »Dichtigkeit« einer Krystallfläche in allen den Fällen überhaupt keinen bestimmten Sinn mehr hat, wo verschiedene zu dieser Fläche parallele Netze verschiedene Dichtigkeit besitzen. Ob alsdann das arithmetische Mittel dieser verschiedenen Dichtigkeiten als wahre »Dichtigkeit der Krystallfläche« einzutreten habe, ist doch sehr zweifelhaft. Jedenfalls aber darf man für eine solche Fläche nicht einen so hohen Grad der Häufigkeit voraussetzen, als wie wenn ihre sämmtlichen Netze gleich dem dichtesten von ihnen besetzt wären. — Sodann muss es von Einfluss sein, ob alle zu einer Krystallfläche parallelen Netze in gleichen, oder ob sie in regelmäßig

---

*) Vergl. Bd. I. pag. 301.

wechselnden Abständen auf einander folgen. Doch lässt sich über die Art dieses Einflusses von vornherein nichts Genaueres aussagen.«

Im Widerspruch mit der gemachten Annahme, dass die Attraktionskraft auf den Krystallflächen größer sei, als an Kanten und Ecken, steht scheinbar die Ausbildung der sogenannten Krystallskelette und Trichiten. Es bleibt, um diese zu erklären, nur übrig, entweder die Krystallisationskraft als eine von der Cohäsion wesentlich verschiedene Kraft aufzufassen, welche nach ganz anderen Gesetzen wirkt und in tiefgehendster Weise durch geringe Aenderungen der Versuchsumstände beeinflusst wird, welche Auffassung aber durch nichts gestützt wird, oder aber die genannten Anomalien in Diffusionsströmungen*) und Contaktbewegungen in der umgebenden Lösung zu suchen, so wie dies in Bd. I. Seite 337 u. ff. näher dargelegt ist. Es wird hierdurch die Theorie des Krystallwachsthums wesentlich vereinfacht und vielleicht sogar einer mathematischen Behandlung zugänglich, immerhin aber bleiben noch manche Punkte zu erledigen, welche vorläufig der Theorie Schwierigkeiten bereiten.

So ist namentlich der Grund der anderen Wachsthumsanomalie, der Krümmung und Verzweigung, nicht völlig aufgeklärt. In meiner Abhandlung über Krystallwachsthum findet sich darüber folgende Bemerkung:

»Im Falle zunehmender Viscosität ist ohne Weiteres ersichtlich, dass wenn dieselbe einen derart hohen Grad erreicht, dass die Flüssigkeit sich dem starren Zustand nähert, ein Punkt kommen muss, wo die Moleküle nicht mehr im Stande sind, sich zu einem Krystall zu vereinigen. Bevor dieser Punkt erreicht ist, werden zwar die Moleküle sich noch anlagern, aber weit schwerer als bei dünnflüssigen Lösungen, es muss also die Uebersättigung bedeutend anwachsen, wie dies auch thatsächlich der Fall ist. Gleiches gilt im Falle der Schwerlöslichkeit, denn die Verbreitung der krystallisirbaren Substanz in einer relativ großen Menge von Flüssigkeit muss ebenfalls der Vereinigung der Moleküle ungünstig sein. Nun bedeutet aber Zunahme der Uebersättigung Zunahme der Wirkungssphäre des Krystalls, d. h. desjenigen Gebietes, in welchem die Krystallisationskraft, die ja als Molekularkraft mit der Entfernung rasch abnimmt, gegenüber der lösenden Kraft der Flüssigkeit noch merklich zur Wirkung kommt. Aus je größerer Entfernung aber die Moleküle auf die Krystalloberfläche auftreffen, mit um so größerer Geschwindigkeit gelangen sie

*) Die Beobachtung, dass die krystallisirenden Lösungen in der Nähe der Krystalloberflächen minder übersättigt sind, als in größerer Entfernung davon, hatte bereits Jamin gemacht. Er glaubte indess, dieselbe als Beweis einer Fernewirkung des Krystalls auffassen zu können, was von Frankenheim (Pogg. Ann. **111**, 1, 1860) widerlegt wurde.

an, um so weniger werden sie Zeit finden, sich vor ihrem Anlegen den übrigen Molekülen parallel zu richten, und es ist demnach leicht begreiflich, dass in solchen Fällen Gebilde von derart unregelmäßiger Struktur entstehen können und müssen, wie die wirklich beobachteten. . . . .

»Hinsichtlich der Größe des Einflusses, den die Viscosität auf die Bildung der Krystalle ausübt, lässt sich a priori einsehen, dass derselbe sehr verschieden sein muss je nach der Intensität der Krystallisationskraft; es kann also sehr wohl die eine Substanz in einer Lösung bereits in Sphärokrystallen auftreten, während eine andere noch nahezu regelmäßig darin krystallisirt, wie dies in Wirklichkeit ziemlich häufig eintritt. So lange wir indess kein Mittel haben, die Krystallisationskraft in ihren beiden Wirkungen als attraktorische und richtende genau zu beurtheilen, lässt sich auch nicht zum voraus bestimmen, welcher Grad der Viscosität für die eine und andere Substanz zur Sphärolithenbildung erforderlich sein wird.«

Später schien es mir den Verhältnissen besser entsprechend, wie schon in Bd. I. pag. 378 erörtert ist, die Verzweigung auf die Trichitenbildung und letztere selbst auf Wirkungen der Oberflächenspannung zurückzuführen, wodurch die Beiziehung der Molekulartheorie unnöthig wird.

Ein anderer nicht völlig aufgeklärter Punkt ist, dass namentlich rauhe oder spitzenbesetzte Körper vorzugsweise als Ansatzstellen für Krystallisationen dienen, also wesentlich leichter als glatte Flächen die Ausscheidung einer krystallisirbaren Substanz aus gesättigter Lösung hervorrufen. Es scheint diese Thatsache sehr zu Gunsten derjenigen Hypothese zu sprechen, welche die Attraktionskraft vorzugsweise in die Spitzen verlegt, zumal da in diesem Falle von einer störenden Einwirkung von Diffusionsströmungen in der Lösung nicht die Rede sein kann, da eben vor dem Ansetzen der Krystalle an die Spitzen keine solche vorhanden sind. Ich glaube, diese Fälle indess nichtsdestoweniger auf störende Einflüsse zurückführen zu können und zwar in ähnlicher Weise, wie dies hinsichtlich der Entstehung der sogenannten Hauchbilder schon lange üblich ist. Ebenso wie die Condensation eines Dampfes an einer Fläche durch aufgelagerte dünne unsichtbare Gasschichten, welche selbst durch Abwaschen nicht entfernt werden, gehindert werden kann, so auch der ganz analoge Vorgang der Krystallisation. Diese Gasschichten werden an Spitzen in Folge der dort geringeren Attraktionskraft sich minder dicht festsetzen und somit die Anlagerung einer krystallisirbaren Substanz weniger hindern, als an andern, namentlich ebenen, glatten Stellen. Sie werden sich außerdem leichter abreiben und auch insofern die Krystallisation begünstigen, sowie ja in manchen Fällen Uebersättigung durch Reiben oder Ritzen der Gefäßwand mit einem reinen Glasstabe beseitigt werden kann. Für Fett- und andere verunreinigende

Schichten würde Aehnliches gelten. Es steht hiermit in Uebereinstimmung, dass bei Krystallisation gemischter Lösungen von Stoffen, welche Schichtkrystalle bilden, die Krystalle der sich später ausscheidenden Substanz sich in der Regel nicht vorzugsweise an die Spitzen der schon vorhandenen Krystalle ansetzen, und wo dies doch geschieht, wie z. B. bei Kupferchlorid mit wenig Salmiak, die in der Nähe der Krystalle geänderte Zusammensetzung der Lösung ausreichende Erklärung ermöglicht.

Uebrigens gilt der Satz nicht in der Allgemeinheit, wie es gewöhnlich angenommen wird, und sehr viele Beobachtungen dürften sich dadurch erklären, dass in den Poren der rauhen Körper krystallisationserregende Stäubchen gleicher oder anderer Substanzen eingelagert waren.

i) Lösung.

Die Auflösung eines festen Körpers kann man sich, wie schon in Bd. I. Seite 482 erörtert wurde, nur erklären durch Zertheilung desselben in Moleküle, welche man sich zwischen den Molekülen der Flüssigkeit verbreitet denkt, obschon dieser Annahme die Schwierigkeit entgegensteht, dass sich die schwereren Körpermoleküle nicht, wie man erwarten sollte, allmählich ähnlich wie ein feines Pulver zu Boden setzen. Dagegen würde für dieselbe sprechen, dass nach W. Spring*) nahezu concentrirte Lösungen von farblosen Salzen in dicken Schichten Farben trüber Medien zeigen, ähnlich wie Flüssigkeiten mit äußerst fein zertheilten suspendirten Niederschlägen.

Jolly**) macht auf die bekannte Contraktion des Gesammtvolumens einer Mischung von Salz und Wasser beim Lösen des Salzes aufmerksam, aus welcher er auf anziehende Kräfte zwischen Salz- und Wassermolekülen schließt, die eine Verdichtung bedingen. Durch Messung der Contraktion und Bestimmung der Compressibilität, d. h. der Kraft, welche eine gleich starke Verdichtung hervorzubringen vermag, suchte er ein Maß für die Molekularkraft zu erhalten und insbesondere auch das Gesetz der Abnahme mit der Entfernung zu ermitteln. Indess ist, wie früher ausführlich erörtert wurde, die Lösung wahrscheinlich auch mit chemischen Umsetzungen (Aufnahme von Krystallwasser) verbunden und die Volumänderungen stehen so wenig in Zusammenhang mit der Affinität, dass häufig sogar eine starke Ausdehnung eintritt, wo wir umgekehrt Contraktion erwarten sollten.

---

*) Bull. Ac. Belg. **5**, (3) 55.

**) Ueber die Physik der Molekularkräfte. München 1857.

Eine häufig citirte Theorie der Lösung*) auf Grund der Molekulartheorie hat Dossios**) gegeben.

A. Naumann***), welcher sich derselben vollkommen anschließt, stellt sie in folgenden Sätzen dar:

»Die Anziehung aa der Moleküle A eines festen Körpers unter sich ist so groß, dass sie durch die lebendige Kraft der Moleküle nicht überwunden wird. Bei der Vertheilung desselben zwischen den Molekülen B einer Flüssigkeit ist nun außer dieser Anziehung auch noch die Anziehung bb der Flüssigkeitsmoleküle unter sich zu überwinden. Würde nun die Anziehung ab der festen Moleküle A zu den Flüssigkeitsmolekülen B die Summe der Anziehungen aa und bb überwiegen, so würde jedenfalls die Anziehung ab durch die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht überwunden werden können, da nicht einmal die kleinere Anziehung aa durch dieselbe überwunden wird, wie der feste Zustand des Körpers A bezeugt. Es könnte daher, wenn $ab > aa$ und ebenso wenn $ab = aa$ wäre, nur eine starre Verbindung von Molekülen A und B und keine Lösung entstehen. Es ist demnach bei Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit $ab < aa$ und kann daher die Ueberwindung der stärkeren Anziehung aa nebst der Anziehung bb nur erfolgen unter Mitwirkung der Bewegungszustände der Moleküle. Bewegt sich nämlich ein Molekül A des festen Körpers in der Richtung des den festen Körper berührenden Lösungsmittels, und ist die Wirkung der im Sinne der Trennung von den anderen Molekülen A wirkenden Bewegung, vermehrt um die Anziehung der Moleküle B zu den Molekülen A, im Stande, die Anziehungen der Moleküle A unter sich und der Moleküle B unter sich zu überwinden, so entfernt sich das betreffende Molekül A nach B. Ebenso geschieht es mit anderen Molekülen A. Diese in B befindlichen Moleküle A bewegen sich nun zwischen den Molekülen B. In ihrer Bewegung aber kommen wieder einzelne davon an die Oberfläche des festen Körpers zurück und werden nun im Allgemeinen von den Molekülen A festgehalten. Es wird schließlich ein Punkt eintreten, wo eben so viel Moleküle A nach B sich hinbewegen, als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit Molekülen A gesättigt. Ist eine hierzu unzureichende Menge des festen Körpers vorhanden, so wird er sich vollständig auflösen unter Bildung einer ungesättigten Lösung. Da die Entfernung der Moleküle A nach B nur unter Mitwirkung ihrer Bewegungszustände, also unter Verbrauch von lebendiger Kraft derselben erfolgt, so muss dieselbe von einer Wärmebin-

*) Eine ähnliche Theorie hat auch Nicol (Phil. Mag. 1883, 91) neuerdings aufgestellt.

) Vierteljahrsschr. d. Züricher nat. Ges. **13, 1867.

***) Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg 1872.

dung begleitet sein. Es kann demnach die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit nur unter Wärmebindung statthaben. Beobachtet man beim Auflösen eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine Temperaturerhöhung, so ist als sicher anzunehmen, dass außer einer Lösung noch andere chemische Vorgänge gleichzeitig stattfinden, welche eine bedeutendere Wärmeentbindung bedingen.

»Dem entsprechend zeigt sich stets beim Auflösen eines festen Körpers, wie er sich unter den bei der Lösung sonst obwaltenden Umständen, insbesondere bei der herrschenden Temperatur aus gesättigter Lösung durch allmähliche Entziehung des Lösungsmittels oder durch Abkühlung auch ausscheidet, eine Temperaturerniedrigung.«

Selbst wenn man die verschiedenen Hypothesen dieser Theorie als richtig annehmen will, so dürfte sie dennoch auf nur wenig, vielleicht auf keinen Fall unmittelbar anwendbar sein, da, wie ausführlich erörtert, die Lösung meist mit chemischer Umsetzung verbunden sein dürfte, wie z. B. mit Bildung von Molekülverbindungen mit dem Lösungsmittel oder Bildung physikalisch isomerer Modifikationen. Nimmt man die Theorie des Polymorphismus an, dann wäre freilich letzteres ausgeschlossen, denn Molekülgruppen, die nur durch die Cohäsion zusammengehalten sind, müssen nothwendig bei der Lösung, die ja den durch die Cohäsion bedingten Zusammenhang aufhebt, zerfallen, und wenn man selbst die Bildung molekularer Conglomerate in Lösung als nicht unmöglich betrachten will, so wäre kein Grund vorhanden, weshalb diese nach festen Verhältnissen stattfinden sollten, weshalb sich gerade diejenigen Modifikationen bilden müssten, die uns im krystallisirten Zustande bekannt sind.

Dass aber gerade diese in Lösung vorhanden sind, ist zu schließen aus dem Umstande, dass sie auskrystallisiren, wie ja allgemein die Möglichkeit der Krystallisation als Beweis der Löslichkeit zu betrachten ist.

A. Naumann schließt aus einem anderen Grunde auf die Existenz von Molekülverbindungen in Lösung:

»Da sonach ganz allgemein die größte Wärmebindung beim Auflösen derjenigen Molekülverbindung statthat, welche unter möglichst gleichen Verhältnissen auch aus den Lösungen erhalten wird, so ist dieselbe als auch in der Lösung bestehend vorauszusetzen.«

Jedenfalls könnte eine genaue Untersuchung der thermischen Phänomene, die leider mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, in dieser Hinsicht sehr werthvolle Aufschlüsse liefern. Würden z. B. die Bestandtheile einer Molekülverbindung erst im Momente der Krystallisation sich vereinigen, so müsste zu der frei werdenden latenten Lösungswärme die Verbindungswärme sich hinzuaddiren, während umgekehrt bei der Auflösung außer dem Wärmeverbrauch zur Ueberwindung der Cohäsion

auch noch ein zweiter durch die Zerspaltung der chemischen Verbindung bedingter eintreten müsste, was sich constatiren ließe, wenn es gelänge, die beiden Wärmemengen auch isolirt zu messen. Ebenso könnte man auch bei nicht vollständiger Zersetzung aus der Größe der Wärmetönung auf den Grad der Dissociation einen Schluss ziehen.

Von ganz besonderem Interesse sind neuere Untersuchungen von Rüdorff (1888), die erst im Nachtrage berücksichtigt werden konnten, und welche die Ausführungen auf Seite 586 Bd. I. aufs beste bestätigen, indem sie (nach der Diffusionsmethode) zeigen, dass die Doppelsalze, welche in verdünnteren Lösungen völlig dissociirt sind, bei einer der Sättigung nahen Concentration sich wirklich in Lösung bilden, so dass gesättigte Lösungen thatsächlich als Lösungen der Doppelsalze selbst aufzufassen sind.

A. Naumann (1872) äußert sich über die Lösungen von Molekülverbindungen:

»Die Lösung eines festen Körpers ist ein Aggregat von Molekülen eines an sich festen und eines flüssigen Körpers bei so hoher Temperatur, dass die Moleküle nicht an ihren Nachbarmolekülen festhängen, sondern sämmtlich sich bewegen können. Durch das Abkühlen einer solchen, und zwar einer gesättigten, Lösung nimmt die lebendige Kraft der Molekularbewegung, die Bedingung der Lösung, ab, es folgen Moleküle des festen Körpers der gegenseitigen Anziehung, derselbe krystallisirt theilweise aus. So scheidet sich aus einer bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Kalisalpeterlösung beim Abkühlen Kaliumnitrat KNO_3 in Krystallen ab, indem stets eine bei der nun hergestellten Temperatur gesättigte Lösung hinterbleibt. Es kommt aber auch die gegenseitige Anziehung der Moleküle des festen zu den benachbarten Molekülen des flüssigen Körpers in Betracht. Ist nun die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht mehr so groß, um diese Anziehungen überwinden zu können, so verbinden sich ungleichartige Moleküle zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen. Die Moleküle dieser Molekülverbindung äußern wiederum andere Anziehungen, als die Moleküle des festen Körpers für sich. Sie können deshalb entweder in Lösung bleiben oder bei überwiegender gegenseitiger Anziehung sich in krystallinischem Zustande abscheiden. So scheidet eine gesättigte Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Natriumchlorid $NaCl$ in Krystallen aus, während aus einer auf $-5°$ abgekühlten Lösung eine Molekülverbindung von Natriumchlorid mit Wasser $NaCl \cdot 2H_2O$ auskrystallisirt. Es kann auch der Fall eintreten, dass die Moleküle einer so gebildeten Molekülverbindung bei weiterem Abkühlen noch mehr Flüssigkeitsmoleküle anziehen und mit sich vereinigen, wodurch z. B. Verbindungen mit verschiedenen Mengen von Krystallwasser entstehen. So

erhielt man aus einer reinen neutralen Lösung von Nickelsulfat bei 15° bis 20° rhombische Krystalle der Verbindung $Ni_2(SO_4)_2 \cdot 14 H_2O$, bei 30° bis 40° quadratische Krystalle der Verbindung $Ni_2(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ und bei 50° bis 70° monoklinometrische Krystalle von derselben Zusammensetzung*). So scheidet eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul bei Temperaturen gegen 100° Krystalle ab, welche nach festem Verhältnisse auf 1 Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul, $Mn_2(SO_4)_2$, 6 Moleküle Wasser enthalten; bei niedrigerer Temperatur, bei 20° bis 40°, monoklinische Krystalle, welche auf 1 Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul 8 Moleküle Wasser enthalten; bei 7° bis 20° triklinische Krystalle von der Form des Kupfervitriols, in welchem sich auf 1 Molekül wasserfreies Salz 10 Moleküle Wasser finden; und endlich unter 6° monoklinische Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche auf 1 Molekül wasserfreies Salz 14 Moleküle Wasser enthalten.

»Erhitzt man Lösungen krystallwasserhaltiger Moleküle, so spalten diese zusammengesetzteren Moleküle sich wieder, sobald die lebendige Kraft der Bewegungen der in ihnen enthaltenen einfacheren Moleküle die gegenseitige Anziehung zu überwinden vermag. Diese Spaltung erfolgt nicht auf einmal, so dass bei einer gewissen Temperatur sämmtliche Moleküle des festen Körpers mit Krystallwasser verbunden sind und bei der nächst höheren sämmtliche krystallwasserfrei werden; sondern zunächst werden nur diejenigen Moleküle sich spalten, welche das Maximum der lebendigen Kraft, wobei ihre Verbindung gerade noch bestehen kann, schon überschreiten. Die dadurch entstehenden krystallwasserfreien beziehungsweise krystallwasserärmeren Moleküle werden sich wieder bei Abnahme ihrer lebendigen Kraft mit Wasser verbinden. Für jede Temperatur tritt der Gleichgewichtspunkt ein, wenn durchschnittlich in der Zeiteinheit sich eben so viel Moleküle mit Wasser zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen vereinigen als getrennt werden. Je größer die lebendige Kraft, je höher die Temperatur ist, desto mehr ist die Anziehung überwunden. Es ergiebt sich also eine allmähliche Entwässerung, woraus folgt, dass auch die durch sie bewirkte Löslichkeitsänderung nicht sprungweise, sondern allmählich stattfinden muss. So z. B. fängt in einer Glaubersalzlösung die Spaltung der krystallwasserhaltigen Moleküle bei etwa 33° an und von diesem Punkt nimmt auch die Löslichkeit allmählich ab**).«

Durch chemische Umlagerungen in den Lösungen erklärt sich, wie in Bd. I. Seite 620 die Möglichkeit der Bildung sehr stark übersättigter

*) Marignac, Jahresbericht für Chemie. 1855, 411.

**) Die theoretischen Betrachtungen vorstehender Darlegung stammen von Dossios.

Lösungen; indess erfordert doch die Erklärung der Uebersättigung überhaupt ein näheres Eingehen auf die Molekularconstitution.

Wie lässt sich begreifen, dass nach mehr oder minder langer Zeit nach Herstellung einer übersättigten Lösung, selbst wenn das Einfallen kleiner Kryställchen der festen Substanz und ähnlicher Krystallisationserreger völlig ausgeschlossen ist, oder bei einfacher Erschütterung plötzlich ganz von selbst Krystallisation eintritt?

Wie mir scheint bleibt in dieser Hinsicht kaum eine andere Annahme übrig, als dass zur spontanen Aufhebung der Uebersättigung nöthig ist, dass eine größere Zahl der in der Flüssigkeit vertheilten Moleküle des festen Körpers an einem Punkte zusammentrifft.

Ist die Ursache der spontanen Krystallbildung in übersättigten Lösungen ein solches zufälliges Zusammentreffen vieler Krystallmoleküle an einer Stelle, so wird dieselbe erschwert werden, wenn wir die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammentreffens vermindern. Dies geschieht durch Zusetzen eines Verdickungsmittels oder auch von selbst, wenn die Lösung mit sinkender Temperatur zäher wird. Thatsächlich wird durch Viscosität die Uebersättigung ganz wesentlich begünstigt.

Pfaundler*) bemerkt über die übersättigten Lösungen und überschmolzenen Körper ähnlich wie auch Coppet**):

»Damit z. B. der erste Krystall Glaubersalz entstehen könne, müssen die in der Lösung jedenfalls theilweise dissociirten Moleküle so zusammentreffen, dass mehrere derselben sowohl für sich die Verbindung $Na_2SO_4 + 10H_2O$ bilden, als auch außerdem mit solcher geringer lebendiger Kraft und solcher Anordnung, kurz mit all den günstigen Bedingungen sich treffen, dass ein Krystallmolekül***) entstehen und sich erhalten kann. . . . . . .

»Ein einmal durch günstige Umstände zu Stande gekommenes Krystallelement nimmt einen Stoß von Seite eines freien Moleküls zum großen Theile auf seine ganze Masse auf, es trifft deshalb auf die einzelnen das Krystallelement zusammensetzenden Moleküle kein so großer Antheil an lebendiger Kraft, wie wenn sie allein dem Stoße ausgesetzt gewesen. Das Krystallelement spielt also gegenüber den Stößen der anprallenden Moleküle ungefähr die Rolle des Schwungrades gegenüber den Stößen der Kolbenstange: es mildert die Bewegungsextreme. Um

---

*) Ber. d. nat. Ver. Innsbruck. **6**, 116, 1875 und Wien. Ak. Ber. **73**, II. 574, 1876.

) Ann. Chim. Phys. **6, (5), 1875.

***) Hier sollte eigentlich, entsprechend den früheren Ausführungen Pfaundler's, stehen: »Krystallelement« (kleines Kryställchen). Pfaundler bemerkt die Inconsequenz selbst, indem er alsbald hinzufügt: »Es ist eben zu bedenken, dass möglicherweise ein Krystallmolekül aus mehreren chemischen bestehen kann.« O. L.

ein entfernteres Bild herbeizuziehen: es spielt die Rolle einer Versicherungsgesellschaft, z. B. gegen Hagelschlag. Wie diese ihre Theilnehmer vor dem Zugrundegehen schützt, indem sie die einzelnen Unglücksschläge auf die größere Masse vertheilt, so gewährt die vereinigte Molekülgruppe eine größere Sicherheit gegen den neuerlichen Zerfall ihrer Bestandtheile. . . . . . .

»Dass hierbei auch die angewandten Mengen einen Einfluss haben müssen, lässt sich auf folgende Weise ableiten. So wird es z. B. einen gewissen Grad von Concentration und eine gewisse Temperatur geben, bei welcher ein Liter übersättigte Glaubersalzlösung*) innerhalb eines Tages ebenso oftmal krystallisirt als nicht krystallisirt, d. h. wobei unter 1000 Versuchen 500 binnen eines Tages mit Krystallisation und 500 ohne dieselbe enden.

»Man denke sich nun zwei solche Versuche *A* und *B* neben einander. Es haben dann von vorne herein folgende vier Fälle gleich viel Wahrscheinlichkeit:

1) *A* krystallisirt, *B* auch. 2) *A* krystallisirt, *B* nicht.
3) *B* krystallisirt, *A* nicht. 4) Beide krystallisiren nicht.

»Wären nun beide Flüssigkeitsmengen in einem Gefäße, so würden die ersten drei Fälle mit Krystallisation und nur der vierte ohne diese enden.

»Die doppelte Flüssigkeitsmenge hat also nur $^1/_4$ Wahrscheinlichkeit nicht zu krystallisiren, während die einfache die Wahrscheinlichkeit $^1/_2$ hatte. . . .

»Sollte das Verhalten sehr kleiner, in Capillarräumen eingeschlossener Mengen, welche bekanntlich sehr leicht übersättigt bleiben, nicht damit zusammenhängen?«

Gernez versuchte die Möglichkeit der Aufhebung der Uebersättigung durch Erschütterungen, Reibung etc. dadurch zu erklären, dass er annahm, die Theilchen würden an der betreffenden Stelle zusammengeschoben und dadurch in die Lage versetzt, einen Krystallisationskern zu bilden.

Schröder**), welcher das Faktum bestätigte, glaubt dagegen, dass es viel näher liege anzunehmen, »dass die Reibung unmittelbar zur Umwandlung von latenter Wärme in sensible Anlass giebt«. (?)

k) Schicht- und Mischkrystalle.

Die Bildung regelmäßiger Verwachsungen lässt sich vom Standpunkte der Molekulartheorie sehr leicht begreifen, da die richtende Wir-

*) Bei oftmaliger Wiederholung des Versuchs. O. L.

) Pogg. Ann. **137, 76, 1869.

kung, welche die Moleküle eines wachsenden Krystalls auf neu sich ansetzende Moleküle derselben Substanz ausüben, sich bis zu gewissem Maße auch auf Moleküle fremdartiger Substanzen erstrecken muss.

Schrauf*) schreibt über die Zwillingsbildung:

»Die Zwillingsformation entsteht immer im werdenden Kystall, entweder in seinem ersten status nascens, so dass er, sobald er im Mikroskop sichtbar wird, bereits Zwillingsgestalt hat, oder es zweigt sich später ein Ast ab, dessen Axenwinkel man ganz gut bestimmen kann; beide wachsen fort und bilden so den Zwilling. Eine häufig auftretende Thatsache ist es, dass diese Abzweigungen sich rasch wiederholen und sich so dendritische oder concentrisch faserige Bildungen einstellen, welche sicher nur Zwillingsformen sind.« (Vgl. dagegen Bd. I. S. 378 u. ff.)



Fig. 547.

»Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich im Momente der Bildung ein Molekül um 180° gedreht an die übrigen anlegt und hierdurch Veranlassung wird, dass sich an dasselbe, gleichsam als ein selbständiges Krystallisationscentrum, Moleküle anlegen und zum Zwillinge entwickeln, wie dies in Fig. 547 angedeutet erscheint.«

G. Tschermack**) äußert sich:

»Die Grundlage eines eigentlichen Zwillingskrystalls wird durch zwei Molekel gebildet, welche sich nach unvollständiger Orientirung aneinander fügen. Die statthabende Orientirung besteht darin, dass beide mindestens eine gleichartige Orientirungsebene und eine darin liegende gleiche Orientirungsaxe parallel haben. Zwei Molekel, welche nach allen Molekularlinien parallel orientirt sind, aber in den Wachsthumslinien nicht übereinstimmen (Hemiedrie), bilden die Grundlage der Ergänzungszwillinge. . . . .«

Große Schwierigkeiten stellten sich schon in alter Zeit der Entscheidung entgegen, wie auf Grund der Molekulartheorie die Bildung von Mischkrystallen zu erklären sei.

Haüy dachte sich die fremden Stoffe in Mischkrystallen einfach in feinster Vertheilung eingelagert, die Krystalle also nur scheinbar (physikalisch) homogen; Berthollet dagegen machte geltend, es sei ganz unmöglich, dass ein mechanisches Gemenge zweier Stoffe so hohen Grad von Durchsichtigkeit zeigen könne, wie wir ihn bei manchen Mischkrystallen finden, es müsse vielmehr angenommen werden, dass jedes kleinste Theilchen eines solchen Krystalles die Bestandtheile in demselben Mischungsverhältnis in sich enthalte wie der Krystall im Ganzen, d. h.

*) Lehrbuch der Krystallographie etc. Wien, Braumüller, 1866.

**) Tschermak's Min. Mitth. 2, 499.

also dass dieser nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch homogen sei*).

Dieser Widerspruch Berthollet's geschah vermuthlich**) aus ganz bestimmter Veranlassung. Bekanntlich widerstrebte Berthollet der Annahme fester chemischer Verbindungsgewichte und vertheidigte seinen Standpunkt mit außerordentlicher Ausdauer und mit viel Geschick gegenüber den schweren Angriffen seiner Gegner. Da waren nun die nach durchaus variablen Verhältnissen zusammengesetzten Mischkrystalle für ihn ein äußerst willkommenes Beweismittel, welches in schönster Weise zu seinen Gunsten sprach.

Obschon nun Berthollet's Theorie längst gefallen und in unzweifelhaftester Weise widerlegt ist, hat sich merkwürdigerweise seine Auffassung der Constitution der Mischkrystalle mit außerordentlicher Zähigkeit, trotz vielseitigen Einspruchs, insbesondere Frankenheim's, bis in unsere Tage erhalten und Anlass zu sehr vielfachen Verwirrungen gegeben.

Ein Haupteinwand, der jederzeit gegen die Annahme einer mechanischen Einlagerung der beigemengten Substanz in molekularer Vertheilung zwischen die Moleküle der vorherrschenden geltend gemacht wurde, war der, dass auf solche Weise überhaupt keine lückenlose Raumerfüllung möglich sei und überhaupt die ganze regelmäßige Struktur des Krystalls in Unordnung gerathen müsste, zumal da nach Haüy die Krystallformen aller nicht regulär krystallisirender Körper verschieden sein sollten. Man dachte sich die Krystalle als regelmäßige Conglomerate (ruhender) gleichgroßer und gleichgeformter kleinster Theilchen, durch deren Gestalt die Form des ganzen Complexes bestimmt würde. Wie konnte nun letztere ungeändert bleiben, wenn die kleinsten Theilchen fremdartige, eine andere Krystallform anstrebende Bestandtheile in sich aufnahmen? Vielleicht hätte diese Schwierigkeit dazu geführt, die Theorie der chemischen Homogenität aufzugeben, hätte nicht eine tief einschneidende überraschende Entdeckung von E. Mitscherlich (1819) mit einem Schlage die Schwierigkeit beseitigt und scheinbar eine glänzende Bestätigung der Theorie gebracht.

Mitscherlich fand nämlich, dass diejenigen Substanzen, welche im Stande sind Mischkrystalle zu bilden, nicht, wie man allgemein angenommen hatte, verschiedene, sondern gleiche Krystallform haben und noch weiter, dass gleiche Krystallform solchen Körpern zukommt, deren chemische Formel nach gleichem Schema zusammengesetzt ist. Mit dieser

*) Vergl. Ostwald, Stöchiometrie, pag. 689.

**) Ich war nicht in der Lage, das Original nachsehen zu können. Nach einer freundlichen Privatmittheilung von Herrn Prof. Arzruni ist diese Auffassung nicht ganz zutreffend. O. L.

schönen Entdeckung schien plötzlich die Sache aufgeklärt, ja es war damit noch ein anderer außerordentlich bedeutungsvoller Fortschritt erzielt, man war im Stande, aus der Fähigkeit der Bildung von Mischkrystallen auf gleiche Krystallform und weiterhin auf analoge chemische Zusammensetzung, somit auch in Bezug auf die Größe unbekannter Atomgewichte Schlüsse zu ziehen.

Es kam noch hinzu, dass nach Beobachtungen von Dumas, Kopp (1839—1841) und Schröder (1840—1859) auch die Molekularvolumina »isomorpher« Körper gleich sein sollten und auch in Bezug auf andere physikalische Eigenschaften eine gewisse Analogie bestehen sollte.

Allein bald zeigte sich, dass die neue Theorie des Isomorphismus keineswegs so ganz unanfechtbar sei. Ich erwähne hier nur, dass schon Frankenheim (1860) eine ganze Menge von Beispielen von regelmäßigen Verwachsungen und regelmäßig orientirten Einlagerungen namhaft macht, die dem Gesetze, dass nur chemisch analog constituirte Körper Schicht- und Mischkrystalle bilden können, geradezu widersprechen.

Frankenheim's eigene Worte sind:

»Man hält diese Verbindungen (isomorphen M.) für molekular, d. h. die isomorphen Bestandtheile, etwa Kalk und Magnesia, vertreten einander in ihren kohlensauren Verbindungen so, dass sich in jedem Theilchen des Krystalles in gleicher Weise, wie in jedem Theilchen einer gleichförmig gewordenen Salzlösung beide Bestandtheile vorfinden.

»Allein dieser Ansicht steht, ganz abgesehen von dem Bedenken, welches aus der Lehre von den festen Proportionen hervorgeht, die Thatsache entgegen, dass die Verbindungen von isomorphen Körpern niemals homogen sind, sondern immer den Charakter eines Gemenges tragen, dessen Bestandtheile nicht unmessbare Theilchen, sondern Körper von merklichem Umfange sind. Weit entfernt, in der Art der Mischung einer Auflösung oder auch nur einem Glase ähnlich zu sein, welches übrigens auch nur ein Aggregat sehr feiner Theile ist, verhalten sich, wie wir gleich sehen werden, die aus isomorphen Körpern zusammengesetzten Krystalle ganz wie diejenigen, deren Bestandtheile nicht isomorph sind.

»Dieses ist sogar der Fall bei Krystallen des tesseralen Systems, die sich, was die Form betrifft, vollkommen ersetzen können. . . .

»Ich habe die in diesem Abschnitte entwickelte Ansicht schon vor mehreren Jahren bekannt gemacht, als ich mit ihr noch allein stand. Seitdem sind einige Mineralogen ihr beigetreten. Indessen ist die alte Ansicht von der Vertretung isomorpher Körper noch überwiegend vorherrschend und von einigen Analytikern sogar noch weiter ausgedehnt worden.«

Ich selbst habe bei der Untersuchung der Krystallisation zahlreicher gemischter Lösungen (vgl. Bd. I. Seite 427) dieses Ergebnis nur bestä-

tigen können und war ebenso wenig wie Frankenheim im Stande, irgend einen Unterschied zwischen der der Bildung regelmäßiger Verwachsungen aus isomorphen und aus nicht isomorphen Körpern aufzufinden.

Bereits im Jahre 1881 *) äußerte ich mich deshalb ohne besondere Unterscheidung isomorpher und nicht isomorpher Körper dahin, dass die Bildung von Mischkrystallen einzig durch die Größe der anziehenden Kräfte bedingt sei, welche nicht nur auf gleichartige, sondern auch auf chemisch davon verschieden gebaute Moleküle einwirken können.

»Befindet sich daher neben der krystallisirenden Substanz noch eine zweite in Lösung und zwar in solcher Menge, dass die Lösung derselben in Bezug auf die Krystalle der ersten Substanz gesättigt ist, dann setzen sich diese fremden Moleküle zuweilen in regelmäßiger Stellung zwischen die der ersten und ziehen nun entweder solche ihrer Art an sich oder solche der ersten, je nach dem Gehalte der Lösung, und es entsteht ein eigenthümliches Krystallaggregat, welches zwar in seinem äußeren Habitus einem regelmäßigen Krystall durchaus ähnlich sehen kann, seinem inneren Bau nach dagegen aus zwei ganz fremdartigen Krystallen besteht.«

Völlig gleichgültig ist allerdings die Natur der aufzunehmenden fremden Substanz nicht, und die Fälle, in welchen Sättigung einer Lösung in Bezug auf Krystalle eines nicht isomorphen Körpers eintritt, sind immerhin als seltene Ausnahmefälle zu betrachten. Solche Ausnahmefälle existiren indess, und man hat mehrfach versucht, den Begriff des Isomorphismus zu erweitern, um diese Fälle ebenfalls mit umfassen zu können. So sollten sogar nach Delafosse selbst Krystalle verschiedener Systeme eine Verwandtschaft (Plesiomorphismus) zeigen. Nach Klein**) würde es genügend sein, wenn die beiden Substanzen vorwiegend aus denselben Elementen beständen (Massenisomorphismus) u. s. w.***).

---

*) Wiedem. Ann. **13**, 510.

) Zeitschr. f. Kryst. **9, 408, 1884.

***) Näheres bezüglich des Isomorphismus siehe ferner: Fuchs, Schweigg. Journ. **15**, 382, 1815; Frankenheim, System der Krystalle; Buff, Kopp, Zamminer, Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie; Schaffgotsch, Pogg. Ann. **48**, 335; Nicklès, Erdm. Journ. f. pr. Chemie **45**, 374; Kopp, Pogg. Ann. **47**, 133; **52**, 243, 262; Ann. d. Chim. **36**, 18; Schröder, Pogg. Ann. **50**, 552; Dana, Sill. Journ. **9**, 1850 und 1854; Marignac, Ann. d. Chim. **69**, 5, 1862; Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 371, 1863; Tschermack, Sitzb. d. Wien. Ak. 1865; Zehme, Schulprogramm. Hagen 1850; Laurent, Compt. rend. **27**, 134; Scheerer, Pogg. Ann. **68**, 319; Mosander, Pogg. Ann. **19**, 1829; Hermann, Heteromeres Mineralsystem. Moskau 1850 u. 1856; Rammelsberg, Mineralchemie. 1860, 57; C. Hauer, Sitzb. d. Wien. Ak. 1860; Sénarmont, Ann. d. Chim. **33**, 1850; Grailich, Sitzb. d. Wien. Ak. 1856—1859; Pogg. Ann. 1860. Aus Schrauf,

Durch die in Bd. I. Seite 469 u. ff. beschriebenen Erscheinungen scheint erwiesen, dass mindestens schon morphotrope Verwandtschaft, ein von Groth eingeführter Begriff, ausreichend ist, um wenigstens in beschränktem Maße Bildung von Mischkrystallen zu ermöglichen.

Zu dem Begriff der Morphotropie wurde Groth geführt, indem er sich die Frage vorlegte, wie bei complicirten Verbindungen sich die Krystallform ändere, wenn nur ein Atom oder eine Atomgruppe des Complexes durch ein anderes Atom bezw. ein Radikal ersetzt würde. Die Versuche ergeben, dass eine solche Ersetzung eines Theils einer Verbindung durch einen anderen mehr oder minder ähnlichen, d. h. die Herstellung eines Körpers, welcher eine mehr oder minder analoge chemische Zusammensetzung wie der ursprüngliche besitzt, keineswegs, wie Mitscherlich annahm, die Krystallform völlig ungeändert lässt, wenn auch allerdings bei anorganischen Verbindnngen die Aenderungen nur unbedeutend sind. Bei organischen ist jedenfalls mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Aenderung eine so tiefgehende sein kann, dass selbst das Krystallsystem sich ändert, nichtsdestoweniger aber eine gewisse Uebereinstimmung der Formen bestehen bleibt.

Wenn die Vorstellungen über die Constitution der Krystallmoleküle, wie sie die Theorie der physikalischen Isomerie annimmt, richtig sind, so erscheint außer der eigentlichen (chemischen) Morphotropie, welche sich auf die Constitution der chemischen Moleküle bezieht, noch eine andere, die physikalischen Moleküle betreffende möglich, welche ich*) entsprechend dem Ausdruck physikalische Isomerie als physikalische Morphotropie bezeichne.

Hierunter ist zu verstehen die freilich durch das Experiment nicht nachweisbare Erscheinung, dass, wenn in einem physikalischen Molekül eines der dasselbe constituirenden chemischen Atome durch ein mehr oder minder ähnlich zusammengesetztes ersetzt wird, die Krystallform im Allgemeinen erhalten bleibt und nur geringe Aenderungen erleidet, die sich nach dem Verhältnis der morphotropischen Kraft des neu eintretenden Moleküls zu dem des ersetzten und dem Widerstande des ganzen übrigen Complexes bestimmen.

Mischkrystalle, welche durch solche physikalische Morphotropie bedingt sind, sind vielleicht diejenigen, welche erhalten werden aus den gemischten Lösungen von Salmiak mit Eisenchlorid, Eisenchlorür, Kobaltchlorür, Nickelchlorür, Manganchlorür, Kupferchlorid, Roseokobaltchlorid, Cadmiumchlorid. Die Aehnlichkeit kann man sich dadurch bedingt denken, dass die physikalischen Moleküle des Doppelsalzes aus den

---

Lehrbuch der Krystallographie. Wien, Braumüller, 1866; A. Knop, Anorganographie. 1876, pag. 162 u. ff.

*) Zeitschr. f. phys. Chemie. **1**, 18, 1887.

Molekülen des einfachen Salzes in der Weise entstehen, dass einzelne der das physikalische Molekül zusammensetzenden chemischen Moleküle durch solche des zweiten Salzes ersetzt werden.

Es bilden sich in diesen Fällen Mischkrystalle in sehr beschränktem Verhältnis und Schichtkrystalle.

Ferner gehören hierher vielleicht die Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt, z. B. wasserreicheres und wasserärmeres Eisenchlorür und Kobaltchlorür. Man könnte nämlich die Moleküle wasserhaltiger Salze als Eismoleküle betrachten, in welchen einzelne Moleküle H_2O durch Moleküle des Salzes ersetzt sind. Beobachtet sind nur Schichtkrystalle.

Auch die physikalisch isomeren Modifikationen desselben Körpers, z. B. die Modifikationen des salpetersauren Ammoniaks oder rothes und gelbes Quecksilberjodid, labiles und stabiles Triphenylmethan, Metadinitrobenzol, Resorcin dürften hierher zu rechnen sein. Physikalisch metamere Modifikationen kann man entstanden denken durch Ersetzung einiger chemischer Moleküle durch gleichartige aber anders orientirte; physikalisch polymere besitzen wenigstens insofern eine gewisse Aehnlichkeit, als nach der Theorie der physikalischen Isomerie ihre physikalischen Moleküle aus denselben chemischen Molekülen zusammengesetzt sind. Beobachtet sind nur Schichtkrystalle und orientirte Stellung bei der Umwandlung.

Es wäre hiernach zu schließen, dass eine gelöste Substanz den Sättigungspunkt in Bezug auf Krystalle einer fremden Substanz um so eher erreichen kann, je näher ihre Moleküle der chemischen Zusammensetzung nach verwandt sind, dass indess auch völlige Verschiedenheit die Möglichkeit der Bildung von Misch- und Schichtkrystallen nicht ganz ausschließt. Somit stände das Verhalten chemisch ähnlich constituirter Körper, Misch- und Schichtkrystalle zu bilden, in gewisser Analogie damit, dass sich solche in der Regel auch in dem gleichen Lösungsmittel lösen, wovon bekanntlich aber ebenfalls da und dort Ausnahmen zu finden sind. Bildung combinirter Krystalle lässt also nicht mit Zuverlässigkeit, sondern nur mit einiger Wahrscheinlichkeit auf analoge Constitution der Moleküle Schlüsse ziehen.

Die Hypothese der physikalischen Morphotropie erinnert an die früher allgemein übliche Annahme, dass die Moleküle fester Körper Polymere der einfachen chemischen Moleküle seien und zwar aus einer sehr großen Anzahl solcher bestehen müssten. Indem man dann annahm, dass einzelne der zahlreichen ersetzungsfähigen Atome in diesem großen Krystallmolekül durch andere ersetzt würden, wodurch eine entsprechend große (indess endliche) Anzahl von Mischungsverhältnissen bedingt ist, glaubte man die Theorie mit der Erfahrung, welche an-

scheinend unzählig viele Mischungsverhältnisse zuläßt, einigermaßen in Uebereinstimmung bringen zu können, ohne, wie es hier geschehen ist, physikalische Inhomogenität, d. h. Verschiedenheit der einzelnen, den Krystall zusammensetzenden Moleküle annehmen zu müssen. Die physikalische Morphotropie dient im Gegensatz hierzu nicht zur Erklärung der willkürlichen Mischungsverhältnisse, sondern einzig zur Veranschaulichung des Verwandtschaftsgrades der Componenten von Mischkrystallen, sie hat also nicht nöthig anzunehmen, dass die Zahl der chemischen Moleküle im Complex sehr groß sei.

Man kann hierbei auch weiter die bereits oben erwähnte Thatsache beiziehen, dass das Molekularvolumen isomorpher Körper nahezu gleich ist. Wenn nun in einem größeren Complex chemischer Moleküle nur eines derselben durch ein nahe gleich großes ersetzt wird, so wird das Volumen des ganzen Complexes nur ganz unbedeutend geändert, und so darf man wohl als sehr wahrscheinlich erachten, dass, wie Groth*) annimmt, gleiche Größe der physikalischen Moleküle eine Bedingung des Zusammenkrystallisirens ist, so dass man umgekehrt aus dem Faktum, dass zwei Stoffe Mischkrystalle bilden können, den Schluss ziehen kann, dass ihre Moleküle gleich groß sind. Groth's eigene Worte sind:

»Gleichgewicht eines solchen Aufbaues ist aber offenbar nur dann möglich, wenn die Größe der einzelnen Partikel, welche wir Krystallmoleküle nennen, im Wesentlichen gleich ist. Zweierlei Moleküle von sehr verschiedener Molekulargröße können wohl, jede Art für sich, zu einem Aufbau von übereinstimmender Struktur sich vereinigen, aber niemals können sie mit einander gemischt einen homogenen Krystall liefern. Hierin dürfte wohl die einfache Erklärung für die Thatsache liegen, dass gewisse nicht chemisch analoge Körper, welche sehr ähnlich Krystallstruktur besitzen, wie Natronsalpeter und Kalkspath, zwar im Stande sind, der eine auf den Krystallen des andern als regelmäßige Fortwachsung zu krystallisiren, niemals aber isomorphe Mischungen zu liefern.«

l) Schmelzen.

Schon Hooke (1667) war der Ansicht, dass das Schmelzen darauf beruhe, dass durch die Wärmebewegung die Moleküle so von einander frei gemacht werden, dass sie sich leicht nach jeder Richtung bewegen. Daniel Bernoulli**) (1738) ergänzt dies noch weiter: »Diese innere Bewegung bewirkt aber, dass die Moleküle einander nicht berühren, sondern gleichsam fliegen, wodurch es geschieht, dass sie ohne Reibung

*) Ueber die Molekularbeschaffenheit der Krystalle. Festrede, gehalten in der kgl. bayr. Akademie. München 1888, pag. 8.

) Hydrodynamica. Argentorati 1738. **1, § 24, pag. 14.

durch den geringsten Stoß von ihrem Platze weichen, was keineswegs geschehen würde, wenn diese Moleküle wie bei einem Haufen Sand in Berührung lägen. Je intensiver aber die Wärme ist, desto heftiger ist auch die Bewegung der Moleküle. . . .«

Eine große Schwierigkeit, die sich allen derartigen Erklärungsversuchen der Verflüssigung entgegen stellte, ist die, dass in einigen Fällen, so insbesondere beim Schmelzen des Eises, nicht, wie man erwarten sollte, das Volumen größer, sondern gerade umgekehrt kleiner wird, dass also eine Verdichtung des Körpers eintritt.

Duvernoy*) suchte diese auffällige Thatsache zu erklären durch die Wirksamkeit der Krystallisationskraft, welche die Moleküle nöthigt, im festen Zustande sich zu einem voluminösen starren Gerüst zusammen zu fügen, während bei der Verflüssigung sich die Verbindung zwischen den einzelnen Gerüsttheilen löst, das Ganze in sich zusammenstürzt und nun einen kleineren Raum einnimmt.

Wiener (1863) äußert sich darüber in folgender Weise:

»Der Stoff zerfällt in Körperatome, welche sich gegenseitig anziehen, und in die Aetheratome, welche sich abstoßen. Die Körper- und Aetheratome stoßen sich ab. — Die Wärme eines Körpers besteht in einem Schwingungszustande seiner Aetheratome und Körpermoleküle. — Mit der Zunahme der Schwingungsweite ist verbunden: a) eine Zunahme der lebendigen Kraft in der Gleichgewichtslage; b) eine Abnahme der Schwingungsdauer; c) eine Ausdehnung des Körpers. — Die Temperaturen zweier Körper sind gleich, wenn die Schwingungsdauer der Atome in ihnen gleich sind. — Die auf einen Körper übertragene Wärmemenge ist die Zunahme der lebendigen Kraft der schwingenden Atome und die Stellungsveränderung der Atome geleistete Arbeit.

»Wir kommen nun zu der Frage: worin besteht der Flüssigkeitszustand der Körper? Bei dem Schmelzen wird eine große Wärmemenge gebunden, latent gemacht; die Arbeitsgröße, welche sie ausmacht, wird — ohne die Temperatur zu erhöhen — allein zur Ueberführung in den Flüssigkeitszustand verwendet. Diese Arbeit muss nun entweder zur Ueberwindung von inneren Kräften bei einer Aenderung der Lagerung der Atome oder zur Vermehrung der lebendigen Kraft verbraucht und in einer dieser Formen im Körper angesammelt werden. Der erste Fall kann aber nicht stattfinden. Denn eine durchgehende Entfernung der Körpermoleküle von einander tritt häufig gar nicht ein; viele Körper, wie z. B. Eis, vermindern vielmehr beim Schmelzen ihren Raum. Eine Verbindung mehrerer Moleküle einer Gruppe oder ein Zerreißen solcher Gruppen kann aber auch nicht eintreten; das erstere nicht, weil dabei Arbeit nicht verbraucht, sondern erzeugt würde, das

*) N. Jahrb. f. Min. **32**, 781.

zweite nicht, weil die vereinzelten Moleküle durch die Vereinzelung näher zusammenrücken und somit unverschiebbarer werden würden, während sie im flüssigen Körper verschiebbar sind. Es muss also die verbrauchte Arbeit zur Vermehrung der lebendigen Kraft der schwingenden Atome verwendet werden. Aber auch hiergegen scheint sich die Erwägung zu erheben, dass eine Steigerung der lebendigen Kraft durch eine Verminderung der Schwingungsdauer hervorgebracht wird, und dass damit eine Erhöhung der Temperatur verbunden wäre, die aber bei dem Schmelzen nicht eintritt.«

Wiener denkt sich die Sache nun so: »In den festen Körpern ist die Schwingungsrichtung der Moleküle mit denen der Aetheratome entgegengesetzt, in den flüssigen gleichgerichtet; die Schmelzungswärme wird zur Erhöhung der lebendigen Kraft verwendet, welche bei der Umkehrung der Schwingungsrichtung nothwendig ist, um die Schwingungsdauer und Temperatur ungeändert zu erhalten.«

Clausius (1857) äußerte sich über das Schmelzen:

»Wenn die Moleküle eines Körpers ihre Lage zu einander ändern, so kann dieses entweder in dem Sinne geschehen, in welchem die den Molekülen innewohnenden Kräfte sie zu bewegen suchen, oder im entgegengesetzten Sinne. Im ersteren Falle wird den Molekülen während des Ueberganges aus der einen Lage in die andere von den Kräften eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt, deren lebendige Kraft sich sogleich in Wärme verwandelt; im letzteren Falle ist es, sofern wir von fremden außergewöhnlichen Kräften für jetzt absehen, die Wärme, durch welche die Moleküle sich in Richtungen bewegen, die den inneren Kräften entgegengesetzt sind, und die Verzögerung, welche die Moleküle dabei durch die entgegenwirkenden Kräfte erleiden, kommt als Verminderung der Wärmebewegung zum Vorschein.

»Beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Moleküle zwar nicht aus den Sphären ihrer gegenseitigen Einwirkung, aber sie gehen der obigen Annahme nach aus einer bestimmten, den Molekularkräften angemessenen Lage in andere unregelmäßige Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen.«

Bei dieser Theorie ist also auf die Zusammenziehung des Eises beim Schmelzen keine Rücksicht genommen und sie bedarf, um wirklich anwendbar zu werden, noch weiterer Ergänzung. In Bezug hierauf zeigen sich nun ähnliche Differenzen der verschiedenen Ansichten, wie hinsichtlich der Erklärung der Existenz verschiedener allotroper Modifikationen.

A. Naumann (1872) ist der Ansicht, dass die Flüssigkeitsmoleküle Aggregate der einfachen chemischen Moleküle sind, ähnlich wie die-

jenigen der festen Körper, und zwar nicht chemische Verbindungen, sondern physikalische, einfach durch die Cohäsion bedingte. Wie man sich indess vorstellen soll, dass derartige Verbindungen beim Schmelzen, d. h. bei Ueberwindung der Cohäsion erhalten bleiben sollen, und namentlich wie es möglich sein soll, dass die Agglomerate eine bestimmte Zusammensetzung behalten, wie aus dem im Allgemeinen geringen Einfluss von Temperaturerhöhungen auf Flüssigkeiten hervorgeht, dürfte nicht für selbstverständlich gelten.

Naumann (1872) selbst äußert sich über das Schmelzen:

»Auch aus den Beobachtungen über spezifische Wärme lässt sich auf das Bestehen zusammengesetzterer Moleküle in dem festen Körperzustand schließen. Die zur Temperaturerhöhung von starren und flüssigen Körpern nöthige Wärmemenge schließt außer der für Erhöhung des Bewegungszustandes, d. h. für Vermehrung der lebendigen Kraft der Atome und Moleküle nöthigen Wärme auch noch die zur Ueberwindung der gegenseitigen Anziehung der Körpertheile bei der gleichzeitig stattfindenden Ausdehnung aufzuwendende Wärme ein. Wenn nun der in Anbetracht der größeren Dichte der festen Körper gerechtfertigten Erwartung einer größeren spezifischen Wärme durch die Erfahrung nicht entsprochen wird, sondern die nämliche Substanz in tropfbarflüssiger Aggregatform eine höhere Wärmecapacität hat als in starrer, so bietet die Annahme, dass das als Ganzes sich bewegende feste Molekül aus einer größeren Zahl von Grundmolekülen besteht, als das in flüssiger Form mit einheitlicher Bewegung begabte Molekül, den einzigen Anhaltspunkt für eine Erklärung dieses Verhaltens. Der Umstand nämlich, dass Körper von gleicher Temperatur aber verschiedener Aggregatform bei ihrer Berührung diese Temperatur nicht ändern, macht es höchst wahrscheinlich, dass die lebendige Kraft der Molekularbewegung in allen drei Aggregatzuständen bei derselben Temperatur für alle Körper gleich groß und wie bei den Gasen der absoluten, von — 273° C. an gezählten, Temperatur proportional ist. Bildet nun dieselbe Menge eines Körpers in flüssiger Form eine größere Zahl von Molekülen als in fester, so ist auch die für Erhöhung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung aufzuwendende, der Anzahl der einheitlich sich bewegenden Moleküle proportionale Wärmemenge eine größere. Hiernach ließe sich die größere spezifische Wärme in flüssiger Form erklären durch die vorauszusetzende Anordnung derselben Grundmoleküle zu einer größeren Zahl von einfacheren Molekülen als im festen Zustand.

»Auch die Dulong-Petit'sche Regel, wonach die Wärmecapacitäten der durch die Atomgewichte gegebenen Mengen der Elemente, die sogenannten Atomwärmen, mit einigen Ausnahmen, gleich groß oder nahezu gleich groß sind, zusammen mit dem Neumann'schen Gesetz, wonach

jedes Element im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen dieselbe spezifische Wärme oder Atomwärme besitzt, fänden dann ihre Erklärung gleichfalls in der Annahme, dass die Anzahl der ein festes Körpermolekül zusammensetzenden kleinstmöglichen Moleküle so groß ist, um die für Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung aufzuwendende Wärme sehr klein werden zu lassen gegenüber der für Vermehrung der lebendigen Kraft der Elementatome erforderten und für die meisten Grundstoffe gleichen Wärme, der weiterhin ein in Bezug auf die verschiedenen Elementatome ebenfalls gleicher oder nahezu gleicher Betrag der für innere Arbeit bei der Ausdehnung verbrauchten Wärme entsprechen müsste.

»Hinsichtlich des Bestehens von geschmolzenen Molekülverbindungen, also des Bestehens von Molekülverbindungen in flüssiger Form für sich ohne Lösungsmittel, dem durchaus keine theoretischen Bedenken entgegenstehen, sei z. B. hingewiesen auf die wohl von der Mehrzahl der Chemiker als molekulare betrachteten Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen*), von welchen das hellgelbe Pikrinsäure-Benzol $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\ OH\end{matrix}\right. \cdot C_6H_6$ zwischen 85° und 90° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmilzt, das Pikrinsäure-Naphthalin $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\ OH\end{matrix}\right. \cdot C_{10}H_8$ bei 149° schmilzt, das gelbe Pikrinsäure-Monobromnaphthalin**) $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\ OH\end{matrix}\right. \cdot C_{10}H_7Br$ bei 133° schmilzt, ohne sich sichtlich zu verändern und beim Abkühlen wieder erstarrt; ferner auf das orangerothe Tetraäthylammoniumtribromid***) $N(C_2H_5)_4Br_3$, welches bei 78° ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt und nur bei Annahme eines auch siebenwerthigen Stickstoffs sich als Atomverbindung auffassen lässt.

»Was insbesondere die Constitution der in ihrem Krystallwasser geschmolzenen Salze anlangt, so gewährt die Unfähigkeit des bei 100° geschmolzenen krystallisirten Alauns, entwässerten Alaun aufzulösen†), einigen Aufschluss. Dieses Verhalten macht es sehr wahrschein-

*) J. Fritzsche, Jahresbericht für Chemie. 1857, 456.

**) Wichelhaus, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 305.

***) P. Clamor Marquart, Journ. f. prakt. Chem. **1**, (2) 432, 1870.

†) »Ich habe die Unlöslichkeit des entwässerten Alauns in geschmolzenem krystallisirten Alaun dadurch erkannt, dass ich in Glasröhrchen kleine Mengen entwässerten Alauns mit krystallisirtem Alaun einschmolz und in siedend heißes Wasser brachte. Die Partikelchen von wasserfreiem Alaun blieben in dem geschmolzenen Alaun ungelöst nach jedesmal ungefähr eine Stunde lang fortgesetzten Beobachtungen, deren bedeutend längere Ausdehnung nicht thunlich ist, da der krystallwasserhaltige Alaun bei langem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren unter Ausscheidung eines festen Körpers eine allmähliche Zersetzung erleidet, deren Beginn

lich, dass der bei 100° verflüssigte Alaun die als Ganzes geschmolzene Molekülverbindung $\left.\begin{matrix}Al_2\\K_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 \cdot 24H_2O$ darstellt. Wäre nämlich der geschmolzene Alaun eine Lösung von wasserfreiem Alaun in dem früheren Krystallwasser, so würde es jedenfalls als ein ganz eigenthümliches Zusammentreffen erscheinen, dass das Wasser nur gerade so viel entwässerten Alaun bei 100° aufzulösen vermöchte, mit wieviel es sich unter gewöhnlichen Umständen zu einer Verbindung nach festen Verhältnissen vereinigt. Oder wäre der geschmolzene Alaun eine Lösung einer wasserärmeren Verbindung in dem abgegebenen Wasser, so ließe sich nicht einsehen, warum der zugesetzte entwässerte Alaun nicht auch unter der Einwirkung des Lösungsmittels in diese Verbindung übergehen und sich ebenfalls lösen sollte.«

Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass Naumann die krystallwasserhaltigen Verbindungen nicht als chemische betrachtet, sondern ebenfalls nur als durch rein physikalische Kräfte bedingte Agglomerate von Salz- und Wassermolekülen.

Wenn nun auch die erwähnten Thatsachen allerdings eine gewisse Analogie zu den Schmelzerscheinungen zeigen, so scheint mir damit doch nicht erwiesen, dass dabei die Krystallmoleküle erhalten bleiben, selbst wenn man annimmt, was ja auch nicht wahrscheinlich ist, dass im Momente des Schmelzens zugleich auch eine Trennung der beiden Componenten stattfinde.

Pfaundler*) erklärt sich das Erweichen mancher Körper vor dem Schmelzen (Phosphor, Eis, Harz etc.) dadurch, dass die Bewegungszustände der (gleichartig gedachten) Moleküle nicht ganz gleichartig sind, so dass sich einzelne früher aus dem Zusammenhang des festen Körpers lösen als andere. Seine eigenen Worte sind:

»Die angenommene vollkommene Gleichheit der Bewegungszustände aller Moleküle ist nicht vorhanden. Insbesondere bei amorphen Körpern müssen wir annehmen, dass die Lagen, Schwingungsrichtungen, Abstände u. s. w. der einzelnen Moleküle sehr ungeordnet und verschieden seien und dass infolge davon Anhäufungen von lebendiger Kraft auf einzelnen Molekülen auf Kosten solcher anderer Moleküle stattfinden, dass, um es kürzer auszudrücken, die Temperatur der einzelnen Moleküle ungleich ist, und von Moment zu Moment wechselt. Nur die Gesammtsumme der lebendigen Kraft bleibt constant, so lange keine Wärme zu- oder abgeführt wird.

---

sich durch eine Trübung kundgiebt, und da gerade bei Zusatz von geringen Mengen entwässerten Alauns die sonst mitunter erst nach mehrstündigem Erhitzen beginnende Ausscheidung des festen Körpers beschleunigt wurde.«

*) Wien. Ak. Ber. **73**, II. 249, 1876.

»Lassen wir nun langsam Wärme zuströmen. Die Mitteltemperatur aller Moleküle steigt; endlich kommt ein Punkt, wo weiter zugeführte Wärme diejenigen Moleküle, welche momentan das Maximum lebendiger Kraft besitzen, in die Möglichkeit versetzt, ihre feste Gleichgewichtslage zu verlassen und als freie, flüssige Moleküle eine fortschreitende Bewegung anzunehmen. Unterbrechen wir jetzt die Wärmezufuhr, so haben wir unter vielen festen Molekülen einige flüssige. Es bleiben aber nicht dieselben Molekülindividuen immer im Besitze der fortschreitenden Bewegung. Durch die Zusammenstöße ist Veranlassung gegeben, dass sie ihren Ueberschuss auf andere übertragen, nur die mittlere Anzahl der flüssigen Moleküle wird constant bleiben.

»Weitere Wärmezufuhr vermehrt nun die Anzahl der flüssigen Moleküle, verringert die der festen. Findet diese Zufuhr rasch statt, so werden alle zuerst getroffenen Moleküle verflüssigt. Lässt man aber dann dem ganzen System Zeit zum Ausgleich, so vertheilen sich nach und nach wiederum die flüssigen Moleküle gleichförmig in der ganzen Masse, vorausgesetzt, dass die Wärme nicht hinreichte, alle zu schmelzen. Bei fortgesetzter Wärmezufuhr werden nun die flüssigen Moleküle die häufigeren, die Gruppen fest verbundener Moleküle seltener, bis sie endlich ganz verschwinden. . . .

»Wenn ein krystallisirter Körper so nahe an seinen Schmelzpunkt erwärmt ist, dass er bereits die untere Grenze jenes Temperaturintervalles überschritten hat, innerhalb welchem ein Theil seiner Moleküle flüssig ist, so erhält er durch die Beweglichkeit dieser flüssigen Moleküle und durch das gleichzeitige Festwerden derselben, während andere schmelzen, die Eigenschaft, seine Gestalt allmählich ändern zu können, unter langsamem Drucke sich zu biegen oder umzuformen, sowie auch mit anderen gleichen Stücken sich zu einem Ganzen vereinigen zu lassen. . . .«

Die Plasticität erklärt sich Pfaundler*) so:

»Beim Biegen kommen die festen Moleküle des Körpers in eine gespannte labile Lage, die flüssigen bleiben frei beweglich. Beim allmähligen Austausche der festen durch flüssige und Wiederersetzung durch feste lagern sich diese in stabiler Weise, daher die Spannung allmählich weichen muss. Die Biegung wird dadurch eine bleibende. . . .

»Versucht man die Biegung zu rasch, so ist der fortgesetzte Austausch der festen Moleküle durch solche ungezwungenere Lage nicht im Stande, rasch genug zu folgen; der Körper bricht, oder schnellt elastisch zurück, wenn der Druck aufhört. Damit wäre nun auch erklärt, warum dauernde Spannung die Kraft elastischer Federn schwächt. . . .

---

*) Siehe auch Trotter, Proc. Cambridge Phil. Soc. **5**, 276, 1885.

»Wenn ein wasserhaltiger Krystall die untere Grenze der Dissociationstemperatur, bei welcher er beginnt, sein Wasser frei zu geben, überschritten hat und in Folge dessen neben seinen festen Molekülen eine gewisse Zahl im ausgeschiedenen Wasser gelöster Moleküle enthält, so erhält er durch die Beweglichkeit dieser letzteren und durch das gleichzeitige Wiederkrystallisiren derselben, während andere feste Moleküle gelöst werden, die Eigenschaft, seine Gestalt allmählich ändern zu können, unter langsamem Drucke sich zu biegen oder umzuformen, sowie auch mit anderen gleichen Krystallen sich zu einem Ganzen vereinigen zu lassen.

»Befindet sich der Krystall in seiner eigenen gesättigten Lösung, so ist an seiner Oberfläche bei jeder Temperatur das nämliche Wechselspiel zwischen den festen Molekülen des Krystalls und den flüssigen der Lösung ermöglicht und ist daselbst also eine Veränderung der Gestalt, ein Wachsen begünstigter Flächen auf Kosten weniger haltbarer auch unterhalb der Dissociationsgrenze nicht ausgeschlossen.

»Diese oberflächliche Rekrystallisation ist demnach auch bei nicht wasserhaltigen Krystallen möglich.«

Stehen nun die Versuche der Erklärung des Schmelzprozesses von Naumann und Pfaundler in Analogie zur Erklärung der allotropen Umwandlung durch Modifikation des Bravais'schen oder Sohncke'schen Punktsystems, so schließt sich eine zweite Erklärungsart an die Lehre von der Isomerie an, sei es der chemischen oder physikalischen.

Als einen Uebergang in einen chemisch isomeren Körper wird die Verflüssigung von Roorda Smit (1876) aufgefaßt, welcher sich darüber in folgenden Worten äußert:

»Die Thatsache, dass beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand Wärme frei wird und dass entsprechend Wärme gebunden wird beim umgekehrten Prozess, kann als Beweis für die Annahme aufgefasst werden, dass Aehnliches (vgl. Seite 399) auch hier der Fall ist. Wenn nun das flüssige Molekül ausgedrückt wurde durch $m(M_2)$, so muss das krystallinische Molekül bezeichnet werden durch $xm(M_2)$, das ist ein Vielfaches des flüssigen Moleküls.«

Einen Versuch, die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen auf Grundlage der Vorstellungen der Theorie der physikalischen Isomerie zu erklären, d. h. unter der Annahme, die Moleküle des festen und flüssigen Körpers seien chemische Verbindungen verschieden großer Mengen einfacher chemischer Moleküle und zwar nicht von der Ordnung der atomistischen Verbindungen, sondern derjenigen der Krystallwasserverbindungen und Doppelsalze, habe ich selbst im Jahre 1876 ausgeführt. Nachstehend lasse ich die betreffenden Erörterungen wörtlich folgen:

a) Umwandlung fester Modifikationen in flüssige.

»Ist die aus einer festen Molekülverbindung sich bildende neue Modifikation nicht ebenfalls fest, sondern flüssig, so fällt der hindernde oder begünstigende Einfluss der Krystallisationskraft weg*). Es wird die Umwandlung bei einem ganz bestimmten Temperaturpunkte eintreten müssen, d. h. die Temperatur des Schmelzens, wie ja der Uebergang aus einer festen in eine flüssige Modifikation genannt wird, muss eine von zufälligen äußeren Einflüssen durchaus unabhängige sein; nur der Druck, welcher auf dem Ganzen lastet, insofern er die Trennung der alten oder die Bildung der neuen Moleküle beeinflusst, wird im Stande sein, merkbare Aenderungen dieses Schmelzpunkts hervorzubringen, positive oder negative, je nachdem die Substanz beim Uebergang in den festen Zustand sich contrahirt oder ausdehnt. Ferner wird, weil das Wesen des Vorgangs in einer Zersetzung besteht, derselbe von Wärmeabsorption begleitet sein müssen. Beides ist in der That bei allen den zahlreichen hierher gehörigen Fällen beobachtet worden, daher gilt stets der Schmelzpunkt einer Substanz als eine für dieselbe ganz charakteristische Constante. Genau betrachtet wird indess in diesen Fällen die Umwandlung keine vollständige sein, denn im Allgemeinen wird sich ein Theil der festen Moleküle in der entstandenen Flüssigkeit lösen, so dass wir eine Mischung fester und flüssiger Moleküle erhalten, deren Mengenverhältnis, wie in den analogen Fällen von Dissociation, wesentlich durch die Temperatur bedingt sein wird.

»Ist die Dichte des festen Körpers größer als die des flüssigen, so wird sich in Folge der allmählichen Zersetzung der in ihr noch enthaltenen festen Moleküle die geschmolzene Masse beim Erwärmen über den Schmelzpunkt im Anfange unverhältnismäßig rasch ausdehnen, dann indess langsam und regelmäßiger. Ist indess die Dichte der festen Modifikation, wie bei Wasser, geringer, so wird unter denselben Umständen anfänglich nur eine sehr geringe Ausdehnung eintreten oder gar eine negative, d. h. eine Contraktion, auf welche ein Dichtigkeitsmaximum folgt, und hierauf erst eine anfänglich beschleunigte, dann normale Ausdehnung, wie es durch die Erfahrung bestätigt wird.

»In den besprochenen Fällen entsprach der feste Körper immer der niederen Temperatur; . . . es könnte auch vorkommen, dass derselbe der höheren Temperatur entsprechen würde. Dies findet in der That statt bei Selen und Phosphor; denn hält man das gewöhnliche amorphe Selen längere Zeit auf einer höheren Temperatur, bei welcher es zähflüssig ist, so wandelt es sich allmählich um in die krystallinische graue Modifikation. Aehnlich entsteht bekanntlich aus gewöhnlichem gelbem Phos-

*) Vergl. Bd. I. pag. 76 u. Bd. II. pag. 414 und die betr. Stelle in meiner Abh. über physikalische Isomerie, Zeitschr. f. Krystallographie. **1**, 104, 1877.

phor der rothe. In derartigen Fällen tritt noch ein Zweites hinzu, was die Umwandlung hemmt, die Arbeit, welche nöthig ist, trotz der Abkühlung die Cohäsion zu verringern, während bei den früheren Fällen dieselbe vermehrt wurde, was natürlich gerade umgekehrt die Umwandlung begünstigt. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass bei Selen und Phosphor eine Rückumwandlung der unlöslichen Modifikationen nicht mehr eintritt und es erklärt sich weiter, dass die durch das Licht oder durch chemische Mittel gespaltenen Moleküle sich zu diesen starren Modifikationen vereinigen.«

b) Umwandlung flüssiger Modifikationen in feste.

»Tritt beim Erwärmen Dissociation der in Lösung enthaltenen Moleküle des festen Körpers ein, so wird umgekehrt bei der Abkühlung Rückbildung derselben stattfinden müssen. Wo sich im ersten Falle die Flüssigkeit anfänglich rasch ausdehnte, wird sie sich nun gegen den Schmelzpunkt hin rasch zusammenziehen, wo dagegen Contraktion eintrat, wird hier umgekehrt in der Nähe des Erstarrungspunkts ein Dichtigkeitsmaximum und darauf Ausdehnung eintreten. Dass, ähnlich wie die vorige Erscheinung von Wärmeabsorption, diese von Wärmeentbindung begleitet sein muss, ist ohne Weiteres ersichtlich und wird auch durch die Erfahrung bestätigt.

»In einer anderen Arbeit soll gezeigt werden, dass sich ein Körper aus seiner Lösung während einer gegebenen Zeit und bei gleicher Zähigkeit der Flüssigkeit in um so vollkommenerer krystalliner Form ausscheidet, je besser er in derselben löslich ist. Wir dürfen daher beim Erstarren einer Flüssigkeit, welche die betrachtete normale Ausdehnung zeigt, erwarten, dass der feste Körper in krystallinischer Form auftrete, was gleichfalls durch die Erfahrung bestätigt wird. Es wird weiter aus jener Arbeit hervorgehen, dass die Entstehung von Wachsthumsskeletten bedingt ist durch den um wachsende Krystalle sich bildenden, relativ substanzarmen Hof. Ein solcher muss sich offenbar auch bei den hier in Betracht kommenden Fällen bilden, da die Ersetzung der durch den Krystall entzogenen Moleküle nicht momentan stattfindet, sondern, wie in allen ähnlichen Fällen von Wiedervereinigung dissociirter Bestandtheile, eine gewisse Zeit beansprucht. Der Hof wird sich deshalb um so besser ausbilden, je rascher das Wachsthum erfolgt; deshalb werden wir um so zartere Krystallskelette erhalten, je schneller die Masse erstarrt, wie dies in der That stattfindet. ....

»Betrachten wir nun näher den Temperaturpunkt, bei welchem die Erstarrung stattfindet. Ist die Flüssigkeit in Berührung mit einem Krystall der festen Modifikation, so wird bei fortgesetzter Abkühlung ein Punkt kommen, wo die Attraktion der Moleküle durch den Krystall diejenige durch die Moleküle der Flüssigkeit überwiegt, der Punkt der

Sättigung, nach dessen Ueberschreiten sich natürlich die Moleküle der Reihe nach an den festen Krystall anlegen werden. Ist aber kein solcher Krystall in Berührung mit der geschmolzenen Masse, dann wird ein ganz ähnlicher Fall eintreten, wie wir ihn bei festen Modifikationen kennen lernten; es wird möglich sein, die Substanz mehr oder minder weit unter diesen Temperaturpunkt abzukühlen, bei welchem sie sich umwandeln würde, wenn sie mit einem Krystall in Berührung wäre. Aeußere Einflüsse, namentlich Erschütterungen, können aber hier wie dort einzelne Moleküle zum Zusammengehen zu einem Krystall veranlassen, worauf dann sofort die Vergrößerung dieses Krystalls, d. h. die Umwandlung der Masse erfolgt. Aus diesem Grunde wird der Erstarrungspunkt nicht wie der Schmelzpunkt ein fester Temperaturpunkt sein, sondern innerhalb mehr oder minder weiter Grenzen schwanken. Ist, wie bei Wasser, die feste Modifikation weniger dicht, so wird sich die Zunahme der Menge der festen Moleküle innerhalb der Flüssigkeit natürlich auch im überschmolzenen Zustand offenbaren müssen durch fortgesetzte Ausdehnung der Flüssigkeit bei weiterer Abkühlung. Ist die Viskosität der Flüssigkeit beträchtlich, so lässt sich der Fall denken, dass die Moleküle durch die Zähigkeit der Masse an der Aneinanderreihung zum Krystall gehindert werden, d. h. die Umwandlung allmählich soweit fortschreitet, dass schließlich nahezu die ganze Masse in ein Aggregat von Molekülen der festen Modifikation umgewandelt ist, d. h. in eine amorphe Masse. Da, außer auf diese Weise, die Stoffe nur amorphe Struktur annehmen, wenn sie aus Flüssigkeiten niedergeschlagen werden, in welchen sie (physikalisch) unlöslich sind, oder aus zähflüssigen Lösungen, deren Viskosität durch Entziehen des Lösungsmittels immer weiter steigt, so sieht man deutlich, dass Amorphie ein labiler Zustand ist, hervorgebracht durch die Hemmung der Krystallisationskraft, sei es durch Viskosität oder Schwerlöslichkeit. Amorphie ist also keine besondere allotrope oder sonstige, auf verschiedener Constitution der Moleküle beruhende Modifikation, sondern ein besonderer Zustand einer solchen, verknüpft durch die aus sehr kleinen Individuen zusammengesetzten Krystallaggregate mit dem andern Extrem derselben, dem krystallinen Zustand. Es ist aber damit natürlich keineswegs gesagt, dass, wenn bei einem Körper eine amorphe und eine krystalline Modifikation existirt, diese immer identisch seien; es kann sehr wohl die der amorphen entsprechende unter den bestehenden Umständen unfähig sein zu krystallisiren, während die andere von dieser verschiedene Modifikation so bedeutende Krystallisationskraft besitzt, dass sie nicht amorph zu erhalten ist. Durch diese Bemerkungen dürfte sich das zuweilen auffallend verschiedene Verhalten amorpher und krystalliner Zustände derselben Substanz, z. B. von glasiger und porzellanartiger arseniger Säure, von denen

erstere wahrscheinlich der rhombischen Modifikation entspricht, ungezwungen erklären lassen.

»Besitzt eine Substanz das Vermögen, in der besprochenen Weise allmählich amorph zu erstarren, dann geht natürlich die Ausdehnungscurve rasch aber continuirlich herunter, bis nahezu zur Dichte des krystallisirten Körpers. Dass wirklich die Viskosität es ist, welche die Krystallisation verhindert, muss daraus geschlossen werden, dass die Krystalle in solchen Fällen mit größter Regelmäßigkeit als Sphärokrystalle, d. h. vielfach verzweigt und gekrümmt, erscheinen; dass aber dies durch den Einfluss der Viskosität auf die richtende Wirkung der Krystallisationskraft veranlasst wird, soll in der erwähnten späteren Arbeit gezeigt werden. Durch Erwärmen wird die Viskosität verringert, es müsste also die Krystallisation erleichtert werden; in der That beobachtet man, wenn man ein Präparat von amorphem Schwefel oder Chlorzink unter dem Mikroskop während der Entglasung erwärmt, eine leichtere Krystallisation bis zur Ausbildung ganz regelmäßiger Krystalle. In andern Fällen aber (z. B. Isohydrobenzoinbiacetat) geht vorher die Umwandlung rückwärts, die Krystalle beginnen sich wieder aufzulösen, d. h. zu schmelzen. Bei der Abkühlung wird umgekehrt das Wachsthum immer mehr und mehr gestört, die Krystalle krümmen und verzweigen sich zu sphärolithischen Aggregaten und hören zuletzt ganz auf sich zu vergrößern.

»Betrachten wir noch zum Schlusse diejenigen Fälle, bei welchen die Flüssigkeit der niedrigeren Temperatur entspricht. Ist die feste Modifikation in derselben löslich, so wird bei Erhöhung der Temperatur die Flüssigkeit sich allmählich contrahiren bis zur Ausscheidung der festen Modifikation und sich außerdem immer dunkler färben, wenn letztere eine dunkle Farbe besitzt. Natürlich wird in diesem Falle die Ausscheidung krystallinisch erfolgen; ist indess die feste Modifikation unlöslich, so kann sie nur in amorphen Flocken ausfallen, ohne vorausgehende Contraktion und dunklere Färbung der Lösung. In beiden Fällen ist außerdem eine Ueberhitzung der Flüssigkeit sehr leicht möglich, da entgegen der ausdehnenden Kraft der Wärme die Cohäsion der Substanz vergrößert werden muss. Ein Beispiel für den ersteren Fall bietet das Selen, für den zweiten der Phosphor.«

Der hier dargelegten Auffassung zufolge wäre ein amorpher Körper im Allgemeinen ein Gemisch von fester und flüssiger Modifikation, von welchen letztere nur durch die Cohäsion verhindert wäre, sich ebenfalls in feste umzuwandeln, was ich, wie nachfolgende Stelle zeigt, in Analogie zu der Bildung von Niederschlagsmembranen und Gallerten bringen zu können glaubte:

»Verfolgen wir endlich noch die Consequenz, die sich ergibt, für

den extremsten Fall, nämlich für eine Steigerung der Schwerlöslichkeit zur Unlöslichkeit und der Viskosität zur Starrheit, so ist klar, dass sich hier die Substanz im amorphen (besser strukturlosen) Zustand ausscheiden muss, indem sich ihre Moleküle einfach ohne jede Ordnung aneinanderlegen. In der That gelingt es auf diese zwei Arten und nur auf diese, einen Körper im amorphen Zustande zu erhalten, d. h. entweder, indem man die Substanz chemisch niederschlägt durch Reagentien, in welchen dieselbe unlöslich ist, wobei der Niederschlag die Form eines beide Reagentien trennenden Häutchens annimmt (z. B. Schwefelmetalle durch Schwefelammonium gefällt), oder indem man die zähflüssige Lösung (geschmolzene Masse) rasch immer weiter concentrirt (abkühlt) bis zur Starrheit (z. B. Schwefelglobuliten, amorpher Schwefel). Da im letzteren Falle das Hemmnis der Krystallisation hauptsächlich in der Unbeweglichkeit der Moleküle besteht, so lässt sich erwarten, dass die Krystallisation herbeizuführen sei durch künstliche Bewegung der Masse, und in der That erscheinen, wenigstens bei nicht allzugroßer Starrheit, fast immer beim Drücken oder Ritzen Krystalle, die sich langsam vergrößern und meist zu Sphärokrystallen ausbilden. Auch im Laufe längerer Zeit mag allmählich spontan eine derartige Entglasung eintreten, da wohl der Zufall einmal mehrere Moleküle derart nahe bringen muss, dass sie sich zu einem Krystall vereinigen, wofür die Erfahrung ebenfalls Beispiele bietet (Krystallisation des amorphen Schwefels).«

Später habe ich diese Vorstellungen wieder aufgegeben, da schon aus rein chemischen Gründen ein Uebergang der flüssigen in die feste Modifikation unmöglich werden kann. Im Allgemeinen wird zwar immer das Bestreben vorhanden sein, bei sinkender Temperatur den festen Körper zu bilden, weil die Bildung desselben der größeren Wärmeentwicklung entspricht. Indess, so wie das Bertholet'sche Princip der größten Arbeit (der größten Wärmeentwicklung) für solche chemische Prozesse, bei denen die sich trennenden Körper verschiedene Natur besitzen, nicht völlig zutrifft und muthmaßlich nur beim absoluten Nullpunkte zutreffen würde, vorausgesetzt, dass dann die kleinsten Theilchen der Körper überhaupt noch die nöthige Beweglichkeit hätten, sich anders zu gruppiren — so auch im Falle der Umbildung einer flüssigen Modifikation in eine feste. Aehnlich wie eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff sich nicht ohne weiteres in Knallgas verwandelt — nach der Molekulartheorie deshalb, weil hierzu nöthig ist die Moleküle von Wasserstoff sowohl, wie auch von Sauerstoff in ihre Atome zu zerlegen, was bei gewöhnlicher Temperatur eine größere Kraft erfordert als sie durch die molekularen Stöße erzeugt werden kann — so wird auch die Bildung des festen Körpers, namentlich wenn die Temperatur bereits sehr tief unter die eigentliche Erstarrungstemperatur gesunken ist, sich nur

sehr schwer vollziehen, da die nöthige Auflösung der Moleküle der flüssigen Modifikation in ihre Bestandtheile um so schwieriger wird, je mehr sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkte nähert. Wennschon die Moleküle der Flüssigkeit einen weniger stabilen Complex von chemischen Molekülen darstellen als die der festen Modifikation, so sind sie an und für sich betrachtet immerhin beide stabil und die mit sinkender Temperatur immer schwächer werdenden molekularen Stöße werden schließlich nicht mehr im Stande sein, genügende Erschütterungen der Moleküle der flüssigen Modifikation hervorzurufen, um ein Uebergehen derselben aus ihrer stabilen Gleichgewichtslage in die andere stabile der Moleküle der festen Modifikation zu veranlassen.

Frankenheim*) äußert sich über den amorphen Zustand: »Die wesentliche Eigenschaft der starren Körper ist die Abhängigkeit der Krystallisationskraft von der Richtung, die wesentliche Eigenschaft der flüssigen, die Unabhängigkeit derselben. In strengem Sinne genommen giebt es keine anderen amorphen Körper als die flüssigen und gasförmigen, alle starren Körper sind auch krystallinisch. Diese Anschauung von dem Charakter der Aggregatzustände bildet die Grundlage meiner ganzen Cohäsionslehre, und obgleich vielfach angegriffen, erscheint sie mir noch jetzt in demselben Lichte.«

Hiernach wären also amorphe Körper nur als unregelmäßige Aggregate sehr kleiner Kryställchen oder von Krystallmolekülen anzusehen.

Aehnlich äußert sich auch Kalischer**): »Der krystallische oder krystallinische ist der natürliche Zustand der meisten Metalle, der ihnen durch mechanische Einwirkung, den einen leicht, den andern schwer, einigen vielleicht gar nicht genommen werden kann, und in den viele von ihnen unter Einfluss der Wärme wieder übergeführt werden können.«

Alle derartige Annahmen werden indess widerlegt durch die Thatsache, dass ein amorph erstarrter Körper nicht die Fähigkeit besitzt, zu wachsen wie ein krystallinischer, zumal da das oft sehr rapide Wachsthum äußerst feinstrahliger Sphärolithen beweist, dass sich äußerst dicht neben einander liegende Flächen verschiedener Krystalle nicht im mindesten im Wachsthum gegenseitig stören.

Interessant wäre eine Untersuchung über das Wachsthum, das Schmelzen und die allotrope Umwandlung stark deformirter Krystalle. So weit meine Erfahrungen reichen, zeigt sich auch hier kein merklicher Einfluß der gestörten inneren Struktur.

Dass Gemenge im Allgemeinen leichter schmelzen als ihre Componenten, kann man sich, wie Bd. I. Seite 739 gezeigt, erklären durch gegenseitige Verdünnung der als Lösungen zu betrachtenden Schmelzflüsse.

---

*) Pogg. Ann. **72**, 177, 1847.

) Ber. d. d. chem. Ges. **15, 702, 1882.

van t'Hoff*) und ebenso Planck**) leiten aus den thermodynamischen Sätzen folgende Beziehung ab:

»Die Gefrierpunktserniedrigung dividirt durch 102 ist gleich dem Verhältnis der Anzahl Moleküle Salz zur Zahl der Wassermoleküle.

Tritt eine chemische Umsetzung des gelösten Salzes ein, so behält das Gesetz seine Gültigkeit, falls man an Stelle von »Anzahl der Moleküle Salz« setzt: Anzahl der Moleküle von Umsetzungsprodukten des Salzes. Man kann also leicht aus der Größe der Gefrierpunktserniedrigung Schlüsse ziehen, ob eine chemische Umsetzung des Salzes bei der Lösung stattgefunden hat oder nicht und welches etwa die Umsetzungsprodukte sein können. Dagegen ist bis jetzt nicht nachgewiesen, ob sich dieses Resultat auch aus der Molekulartheorie direkt ableiten lässt.

m) Elektrolyse.

Bezüglich der Theorie der Elektrolyse***) ist man auch heute nur wenig über die Hypothesen von Grothuss†) hinausgekommen, dass sich das chemische Molekül in einen positiven und negativen Theil spaltet, welche die Träger der Elektricitätsbewegung sind, während in Metallen die Elektricität sich längs den Körpermolekülen bewegt, ohne diese dauernd zu verändern.

In welcher Weise man sich nun die Elektricität durch die Moleküle fortbewegt zu denken hat, ist, wie auch bei der Unklarheit unserer Vorstellungen über das Wesen der Elektricität überhaupt nicht anders zu erwarten, bis jetzt durchaus nicht in genügender Weise aufgeklärt.

Martin††) glaubte die beiden elektrischen Fluida als wirkliche, mit chemischen Kräften begabte (allerdings gewichtlose) Materien auffassen zu können, welche Elektrolyse in der Weise hervorrufen, dass sie sich chemisch mit den Jonen verbinden und umgekehrt in einer galvanischen Batterie in Freiheit gesetzt werden. Unter sich sollten sich diese elektrischen Materien zu Licht- und Wärmematerie verbinden können. Aber damit ist die Theorie sofort widerlegt, da wir heute wissen, dass Licht und Wärme Formen von Energie, nicht, wie man früher annahm, feine Materien sind.

Faraday†††) äußert sich in Nr. 517 und 518 seiner Experimentaluntersuchungen:

*) Kgl. Svensk. vet. ak. handl. **21,** No. 17. Stockholm 1886.

) Wiedem. Ann. **32, 497, 1887.

***) Eine Zusammenstellung der Resultate siehe F. Kohlrausch, Elektrotechnische Zeitschrift. 1887, 29. März.

†) Gehlen's Journal. **5,** 1808.

††) Compt. rend. **60,** 777, 1865.

†††) Pogg. Ann. **32,** 431.

»Blos nach den Thatsachen zu urtheilen, giebt es nicht den geringsten Grund, das Wesen, welches in dem, was wir in Metallen, geschmolzenen Körpern, feuchten Leitern oder selbst in Luft, in Flammen und verdünnten elastischen Mitteln einen elektrischen Strom nennen, vorhanden ist, als ein zusammengesetztes oder complicirtes zu betrachten. Es ist niemals in einfachere oder elementarere Wesen zerlegt worden, und lässt sich vielleicht am besten betrachten als die Axe einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke, aber entgegengesetzte Wirkungen ausübt.

»Was die elektrochemische Zersetzung betrifft, so scheint mir, dass der Effekt hervorgebracht wird durch eine in Richtung des elektrischen Stromes ausgeübte innere Corpuscularaktion und dass sie herrührt von einer Kraft, die entweder der chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch, dass die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluss des elektrischen Stromes, parallel seinem Laufe in der einen Richtung verringert, geschwächt oder theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen.«

Aufs lebhafteste bekämpft wurden Faraday's Ansichten, wie auch dessen bekannte elektrolytische Gesetze, von Berzelius, der sich selbst sehr eingehend mit den elektrolytischen Erscheinungen beschäftigt hatte, weil er sie als Fundament seiner so lange Zeit hindurch allgemein anerkannten chemischen Theorie gebrauchte.

In seinem Lehrbuch der Chemie (1843) pag. 99 äußerte er sich hierüber in folgenden Worten:

»Gewisse Naturforscher setzen voraus, dass der Durchgang des hydroelektrischen Stromes durch einen tropfförmig flüssigen, zusammengesetzten Körper nur in Folge der Wanderung seiner Bestandtheile geschehen könne. Diese Annahme hat insofern einige scheinbare Wahrscheinlichkeit für sich, als es zu den seltenen Ausnahmen gehört, dass dieser Strom durch einen solchen flüssigen Körper geht, ohne allmählich seine Bestandtheile zu trennen; aber solche Ausnahmen giebt es und sie beweisen, dass wenn auch die Trennung der Bestandtheile eine meistens eintreffende Wirkung des Durchganges des elektrischen Stromes ist, sie doch nicht die Bedingung dazu ausmacht. Es ist außerdem bekannt, dass der Strom der Friktionselektricität mit Leichtigkeit durch sie hindurchgeht ohne Zeichen von Zersetzung, während doch die Elektricität in beiden dieselbe ist, wiewohl die letzterwähnte nur einen äußerst

kleinen Zeitmoment dauert, in welchem die Vis inertiae der Materie nicht überwunden werden kann. Wäre der angenommene Umstand richtig, so würden sich diese flüssigen Körper wenigstens wie Nichtleiter für den momentanen Strom der Friktionselektricität verhalten.

»Diese Naturforscher nehmen auch an, dass, wenn ein und derselbe hydroelektrische Strom nach einander durch mehrere einzelne zusammengesetzte flüssige Körper geht und sie zersetzt, die relative Anzahl von getrennten Atomen oder Mischungsgewichten bei allen gleich ist, aus welchen verschiedenen Grundstoffen sie auch zusammengesetzt sein mögen; so dass nach dieser Annahme derselbe elektrische Strom, welcher ein Atom Silber von einem Atom Sauerstoff scheidet, auch ein Atom Kalium von einem Atom Sauerstoff trennt, während die erstere Verbindung eine der losesten, die letztere eine der festesten ist, die wir kennen. Als faktischen Beweis dafür führt Faraday an, dass ein und derselbe hydroelektrische Strom, der zuerst durch Wasser und hernach durch geschmolzenes Chlorblei gegangen ist, aus beiden an der negativen Seite gleiche Mischungsgewichte Blei und Wasserstoff abgeschieden habe. Die Vereinigungskraft zwischen Blei und Chlor und zwischen Sauerstoff und Wasserstoff sind der Größe nach nicht bedeutend von einander verschieden; außerdem sind die Versuche mit zu kleinen Quantitäten angestellt, um aus den gefundenen Quantitäten ein Resultat ziehen zu können, welches sich allgemein auf alle Verbindungen anwenden ließe, sie mögen auf großer oder kleiner Vereinigungskraft beruhen. Es ist durchaus zu früh, auch nur vermuthungsweise die Zulässigkeit dieses Resultates für ein allgemein geltendes Naturgesetz anzunehmen. Gleichwohl hat man schon angefangen, dies zu thun, und hat es das Gesetz der fixen elektrolytischen Aktionen genannt. Es zeigt sich sogleich, dass dieses Gesetz auf dem angenommenen Satze beruht, dass ein flüssiger Körper den elektrischen Strom nicht anders als durch Trennung der Bestandtheile leiten könne; aber wenn dies, wie wir sahen, nicht als eine Naturnothwendigkeit angenommen werden kann, und wenn geschmolzene Körper in dem Maße ihres größeren Leitungsvermögens und dem ungleichen Grade von Vereinigungskraft, die ihre Bestandtheile zusammenhält, einem größeren oder kleineren Theile des elektrischen Stromes den Durchgang gestatten, ohne dass dieser Theil Zersetzung bewirkt, so findet keine Vergleichung statt zwischen der Quantität dessen, was in ungleichen Körpern getrennt wird, und der Größe des Stromes. Das Gesetz der fixen elektrolytischen Aktionen erfordert außerdem eine Menge von Annahmen, welche die Wahrscheinlichkeit gegen sich haben, wie z. B. dass keine anderen Verbindungen als die der ersten Ordnung von dem elektrischen Strome getrennt werden können, und dass, wenn die Versuche zeigen, dass auch andere zerlegt werden, dies sekundär

ist in Folge des Vereinigungsstrebens des Wasserstoffs an der negativen, und des Sauerstoffs an der positiven Seite, indem diese hier, so wie sie aus dem Wasser frei werden, neue Verbindungen eingehen; — Schlüsse, die nur einer kleinen Anwendung von Logik bedürfen, um verworfen zu werden.«

Die weiteren Forschungen haben nun freilich nicht Berzelius, sondern Faraday Recht gegeben; ein sehr schönes Zeugnis der Scharfsinnigkeit seiner Untersuchungen und des Werthes seiner Resultate.

Clausius*) macht darauf aufmerksam, dass die Elektrolyse nicht in einer Zerreißung der Moleküle durch die elektrischen Kräfte bestehen kann, da sie sonst erst eintreten würde, wenn die elektromotorische Kraft eine bestimmte endliche Größe erreicht hat, während doch Ströme in Elektrolyten, wenn man absieht von Polarisationserscheinungen an den Elektroden, also z. B. in der Flüssigkeit in sich zurücklaufende Ströme, schon durch die kleinsten Potentialdifferenzen hervorgerufen werden können. Er nimmt deshalb an, dass die Spaltung der Moleküle unabhängig vom Strome eintritt und nur die Richtung der Bewegung durch die elektrischen Kräfte geändert wird.

Zu einer ähnlichen Anschauung war bereits früher Williamson**) durch seine Untersuchungen über Aetherbildung gelangt. »Wir werden auf diese Weise zu der Annahme geführt, dass in einem Aggregat von Molekülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht. Angenommen z. B., ein Gefäß mit Salzsäure würde durch eine große Zahl von Molekülen von der Zusammensetzung ClH ausgefällt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, dass jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern dass ein fortwährender Wechsel des Platzes mit andern Wasserstoffatomen stattfindet.«

Nach Ansicht von Clausius sind zur Erklärung der Elektrolyse so weitgehende Annahmen unnöthig. Es genügt, »wenn bei den Zusammenstößen der Gesammtmoleküle hin und wieder und vielleicht verhältnismäßig selten ein Austausch der Theilmoleküle stattfindet. . . . . .

»Ein freies Theilmolekül wird dann (beim Durchgang eines Stromes) nicht mehr ganz den unregelmäßig wechselnden Richtungen, nach welchen es durch die Wärmebewegungen getrieben wird, folgen, sondern es wird die Richtung seiner Bewegung im Sinne der wirksamen Kraft ändern, so dass unter den Richtungen der freien positiven Theilmoleküle, obwohl sie noch sehr unregelmäßig sind, doch eine gewisse Rich-

*) Pogg. Ann. **101**, 338, 1857.
) Ann. d. Chem. u. Pharm. **77, 37, 1851.

tung vorherrscht, und ebenso die negativen Theilmoleküle sich vorherrschend nach der entgegengesetzten Richtung bewegen. Außerdem werden bei der Einwirkung zweier Gesammtmoleküle auf einander solche Zerlegungen, bei welchen die Theilmoleküle in ihren Bewegungen zugleich der elektrischen Kraft folgen können, erleichtert werden und daher häufiger stattfinden, als ohne die Kraft, indem auch in Fällen, wo die Lage der Moleküle noch nicht günstig genug ist, dass die Zerlegung von selbst eintreten könnte, die Mitwirkung der elektrischen Kraft ihr Eintreten veranlassen kann. Umgekehrt solche Zerlegungen, bei denen die Theilmoleküle sich der elektrischen Kraft entgegen bewegen müssten, werden durch diese Kraft erschwert und dadurch seltener gemacht werden.

»Betrachtet man im Innern dieser Flüssigkeit, während die elektrische Kraft wirkt, ein kleines auf der Richtung der Kraft senkrechtes Flächenstück, so gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Theilmoleküle in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Theilmoleküle in negativer als in positiver Richtung. Da nun für jede Art von Theilmolekülen zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuss von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das Vorige auch einfacher so ausdrücken: es geht eine gewisse Anzahl positiver Theilmoleküle in positiver und eine Anzahl negativer Theilmoleküle in negativer Richtung durch das Flächenstück. Die Größe dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich zu sein, weil sie außer von der treibenden Kraft, welche für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei verschiedenartigen Theilmolekülen aus mehreren Gründen verschieden sein kann.

»Diese entgegengesetzte Bewegung der beiden Arten von Theilmolekülen bildet den galvanischen Strom innerhalb der Flüssigkeit. Um die Stärke des Stromes zu bestimmen, ist es nicht nöthig, die Anzahl der in positiver Richtung durch das Flächenstück gehenden positiven Theilmoleküle und die Anzahl der in negativer Richtung hindurchgehenden negativen Theilmoleküle einzeln zu kennen, sondern es genügt, wenn man die Summe beider Zahlen kennt. Mag man nämlich von der Vorstellung ausgehen, dass es zwei Elektricitäten gebe und dass ein negativ elektrisches Theilmolekül mit einer gewissen Quantität freier negativer Elektricität begabt sei, oder von der Vorstellung, dass es nur eine Elektricität gebe, und dass ein negativ elektrisches Theilmolekül weniger Elektricität besitze, als für den neutralen Zustand nöthig ist, in beiden Fällen muss man annehmen, dass es zur Vermehrung eines galvanischen Stromes gleichviel beiträgt, ob ein positiv elektrisches Theil-

molekül sich nach der Richtung des Stromes, oder ob ein ebenso stark negativ elektrisches Theilmolekül sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegt.«

Hittorf bemerkt über die Ansichten von Clausius:

»Wie sehr ich auch mit dem Grundgedanken der von Clausius aufgestellten Theorie der Elektrolyse, welcher derjenige von Gay-Lussac und Williamson ist, einverstanden war, gegen die unnatürliche scholastische Maschinerie der herrschenden Theorie zweier besonderer elektrischen Fluida, durch welche er den Vorgang der Elektrolyse im Einzelnen zu Stande kommen lässt, musste ich mich erklären.

»Die Elektrolyte besitzen nur eine elektrolytische Leitung; der schwächste Strom, welcher sie durchfließt, zeigt sich überall, wo die chemischen Erkennungsmittel ausreichen, dem Faraday'schen elektrolytischen Gesetze folgsam. Ein Leitungsvermögen, wie es den Metallen von der herrschenden Theorie zuertheilt wird und dessen Clausius bedarf, um jene Fluida auf die Oberfläche des Elektrolyten zu bringen und sie von dort ihre actio in distans auf die Jonen, welche wieder in gleichgroße Atmosphären jener Fluida gehüllt sein müssen, ausüben zu lassen, ist nicht nachweisbar.

»Vermag ich nicht zwei elektrische Fluida als Träger der Erscheinungen anzunehmen, so kann ich noch weniger einem derselben oder dem Aether der Optik diese Rolle zuerkennen. An der Deutung der elektrolytischen Thatsachen, welche materielle Träger haben, müssen alle solche Erklärungen unnatürlich werden und scheitern. . . .

»Wäre die Atmosphäre unserer Erde stets mit Wasserdämpfen gesättigt, so würde die Entwickelung der elektrischen Wissenschaft einen anderen Gang genommen haben. Vor den Erscheinungen der sogenannten statischen Elektricität wäre man auf die Thatsachen der Elektrolyse aufmerksam geworden. Man würde nämlich beachtet haben, wie der Wasserstoff das Kupfer, Silber etc., welche ein Zinkstückchen beim Eintauchen in die bezüglichen Salzlösungen reducirt, an der Oberfläche eines an sich indifferenten Metalles, wenn dieses irgendwo das Zink berührt, erscheinen, und wäre so dem elektrischen Strome zuerst begegnet. Niemand würde es dann eingefallen sein, bei der Formulirung der elektrolytischen Erscheinungen neben den chemischen Stoffen noch zwei Fluida als Träger aufzustellen. Den Thatsachen der sogenannten statischen Elektricität wäre keine andere Deutung geworden, als diejenige, welche Faraday zuerst in der elften Reihe seiner Experimental-Untersuchungen niedergelegt hat.«

Eine vollkommene Theorie der Elektrolyse muss also von der Zukunft erhofft werden. Immerhin kann man sich schon jetzt mit Hülfe der Molekulartheorie wenigstens von einzelnen Vorgängen eine anschau-

liche Vorstellung bilden. So wird insbesondere die so wesentliche und früher so oft missverstandene Thatsache der Ueberführung der Jonen sehr gut durch das Schema Fig. 548 illustrirt. Die oberste Reihe zeigt die unzersetzten, aus je einem weißen und schwarzen Theilmolekül bestehenden Moleküle des Elektrolyten, die darauffolgenden Reihen die

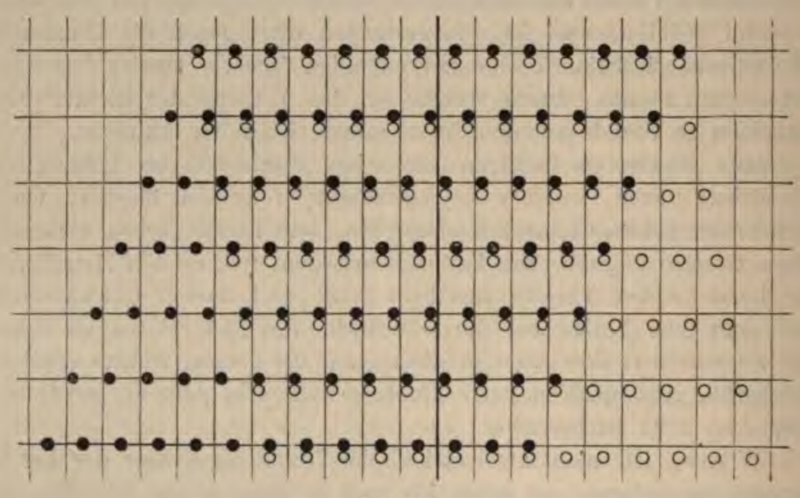


Fig. 548.

sich ergebenden Zustände, wenn die Theilmoleküle mit ungleichen Geschwindigkeiten nach entgegengesetzten Richtungen wandern, wobei dann schließlich auf der einen Seite mehr freie Theilmoleküle sind, als auf der andern.

Da der Austausch der Jonen während des Wanderns derselben als eine chemische Reaktion zu betrachten ist, so glaubt Arrhenius*) (1884), dass die Geschwindigkeit des Wanderns, also auch die Schnelligkeit der Elektricitätsübertragung, d. h. die elektrische Leitungsfähigkeit in Beziehung stehe zur Reaktionsgeschwindigkeit der Theilmoleküle. Letztere lässt sich allerdings nur in wenigen Fällen bestimmen; soweit die Versuche reichen, scheint indess thatsächlich eine derartige Beziehung zu existiren**).

Insofern wird die elektrische Leitungsfähigkeit ein wesentliches Hülfsmittel zur Bestimmung der Affinitäten, welche man früher irrthümlicherweise nach der Größe der zur Elektrolyse nöthigen elektromotorischen Kraft beurtheilen zu können glaubte.

So äußert sich Berzelius auf Seite 94 seines Lehrbuchs, nachdem

*) Bijhang till k. Svensk. Vet. Ak. Handl. 8, No. 13 u. 14.

**) Siehe Ostwald, Verwandtschaftslehre, pag. 821 u. ff.

er als Beispiel das Verhalten der wässrigen Lösung von schwefelsaurem Kali während des Durchganges des Stromes beschrieben und die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, des Salzes in Schwefelsäure und Kaliumoxyd angegeben:

»Enthält dagegen die Flüssigkeit ein Salz aufgelöst, dessen einer oder beide Bestandtheile sich leichter zersetzen lassen als Wasser, und ist die Lösung nicht zu verdünnt, so bleibt das Wasser unverändert und es wird der leichter zersetzbare Körper in seine Bestandtheile zerlegt. Enthält die Flüssigkeit ein lösliches Salz von Bleioxyd oder Kupferoxyd, z. B. essigsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd, so wird sowohl das Salz als das Metalloxyd zersetzt, das Metall des letzteren geht allein zu *N* und setzt sich darauf ab, während die Säure und der Sauerstoff zu *P* gehen, von denen die erstere in der Flüssigkeit aufgelöst und um *P* angesammelt bleibt, der letztere aber in Gasform weggeht. Alle aufgelösten Verbindungen der ersten Ordnung, die aus Sauerstoff und einem anderen Grundstoff bestehen, werden in der Art zersetzt, dass der Sauerstoff auf dem positiven und der andere auf dem negativen Leiter frei wird. So lange die Vereinigungskraft zwischen dem Wasserstoff und Sauerstoff größer ist, als zwischen den Bestandtheilen des im Wasser aufgelösten Körpers, so wird dieser allein zersetzt, wenn nicht der elektrische Strom sehr stark und die Quantität des Aufgelösten gering ist; gewöhnlich wird vorzugsweise der Körper zersetzt, dessen Bestandtheile unter sich die schwächste Vereinigungskraft haben. Enthält daher das Wasser Körper aufgelöst, zwischen deren Bestandtheilen die Vereinigungskraft größer ist, als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, so wird nur das Wasser zersetzt. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass auch hier gilt, was oben bereits über die Modifikation der Vereinigungskraft durch die Masse gesagt wurde; so dass, wenn ein Körper mit Bestandtheilen von sehr großer Vereinigungskraft in überwiegender Menge vorhanden ist, auch dieser zugleich mit dem Wasser zersetzt wird, und es giebt keine chemische Verbindung, deren Vereinigungskraft der Kraft des elektrischen Stromes, die Bestandtheile zu trennen, widersteht, wenn die Umstände dazu angemessen sind. . . .

»Der Sauerstoff geht stets und ohne Ausnahme an den positiven Pol, Kalium stets und ohne Ausnahme an den negativen. Andere Grundstoffe sind nicht so bestimmt an einen gewissen Pol gebunden, sondern sie gehen, wenn sie sich in Verbindung mit einem anderen Grundstoff befinden, der größere Neigung als sie hat zum positiven Pole zu gehen, an den negativen, wenn sie auch in anderen Fällen und in Verbindung mit einem weniger positiven Grundstoff selbst zu dem positiven gehen oder umgekehrt. Die Seite, nach welcher sie gehen, hängt also gänzlich von dem Grundstoff ab, mit dem sie verbunden sind; wird z. B.

Stickstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff (in der Salpetersäure) geschieden, so geht er zur negativen Seite und der Sauerstoff zu der positiven; wird der Stickstoff aber aus seiner Verbindung mit Wasserstoff (dem Ammoniak) abgeschieden, so geht er zu der positiven Seite und der Wasserstoff zu der negativen. Trennt man in der concentrirten Schwefelsäure den Schwefel vom Sauerstoff, so geht der Schwefel zu der negativen Seite; wird er aber aus einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium abgeschieden, so geht er zu der positiven.

»Bemerkenswerth ist, dass zusammengesetzte Körper organischen Ursprungs, die in einer großen Zahl von Atomen drei oder vier einfache Grundstoffe mit einander verbunden enthalten, in Lösungen von Wasser besser der Zersetzung durch den elektrischen Strom widerstehen, als unorganische Verbindungen, so dass das Wasser allein zersetzt wird. Dies kann jedoch darauf beruhen, dass sie ihm noch nicht unter solchen geeigneten Umständen ausgesetzt worden sind, unter denen ein leichter zersetzbarer Körper, wie z. B. Wasser, nicht in zu großem Ueberschuss gegenwärtig, oder unter denen der elektrische Strom stark genug war.

»Man giebt auch an, dass zusammengesetzte Körper unorganischer Art um so schwerer durch den elektrischen Strom zersetzbar seien, je höher die Ordnung ist, zu der sie gehören. Dies ist jedoch noch nicht so hinreichend untersucht, dass sich etwas mit völliger Gewissheit darüber sagen ließe.«

Hittorf (dessen Abhandlung ich diese Citate entlehne) bemerkt hierzu:

»Diese Citate charakterisiren besser, als meine Worte vermocht hätten, die Lage der elektrochemischen Forschung zur Zeit, als ich meine Arbeiten begann.

»Berzelius war, indem er sowohl das elektrolytische Gesetz, wie die übrigen Resultate Faraday's verwarf, ganz consequent; denn beide stehen in vollem Widerspruche mit der Auffassung, welche am Ende des vorigen Jahrhunderts über das Wesen der chemischen Verbindung durch die Erfolge des Newton'schen Gesetzes in der Astronomie und durch den Einfluss von Laplace auf Lavoisier und Berthollet sich gebildet hatte, und welche von dem schwedischen Forscher ohne prinzipielle Aenderung seinem elektrochemischen System zu Grunde gelegt war. Ich lasse wieder Letztern selbst seine Grundanschauung aussprechen*):

»»Je größer die Polarität bei einem Körper ist, um so mehr prädominirt in demselben Verhältnis die eine Polkraft, um so größer ist auch

*) Lehrbuch. 1, pag. 106.

sein Vereinigungsstreben zu andern Körpern, besonders solchen, welche die entgegengesetzte Polarität vorherrschend haben. Der stärkste elektropositive Körper, das Kalium, vereinigt sich mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer größeren Kraft, als wodurch irgend eine andere Verbindung zusammengehalten wird, und diese Vereinigungskraft wird direkt von keiner andern Kraft als der des elektrischen Stromes überwunden. Indirekt und durch Zusammenwirken mehrerer anderer Kräfte kann sie jedoch auf andere Weise überwältigt und Kalium und Sauerstoff von einander getrennt werden, wie ich beim Kalium zeigen will.«

»Bunsen, welcher das elektrolytische Gesetz Faraday's als richtig betrachtete, aber daneben den chemischen Standpunkt von Berzelius festhielt, gerieth dadurch bei der Deutung seiner elektrochemischen Erfahrungen in vollen Widerspruch mit Ersterem.

»,Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen', schreibt er an Poggendorff*), ,übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke dividirt durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reducirenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengtheile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.'«

Entgegen allen diesen älteren Ansichten bemerkt nun Hittorf:

»Als das wichtigste Ergebnis meiner mühevollen und zeitraubenden Analysen betrachte ich den Nachweis, dass die so räthselhafte potentielle Energie in der Natur bei den unverbundenen chemischen Stoffen nicht in der Arbeit von Anziehungskräften bestehen kann, wenn sie auch in Arbeitseinheiten gemessen werden muss. Für die Entwicklung ist es unumgänglich nöthig, die Grenzen unseres sichern Wissens überall bestimmt zu bezeichnen. Das offene Bekenntnis, dass wir das Wesen des chemischen Prozesses nicht verstehen, dass wir mit den gegenwärtigen Hülfsmitteln nur die Massen der Bestandtheile in der Verbindung unverändert erkennen und über die Eigenschaften, welche sie behalten haben, nichts Bestimmtes anzugeben vermögen, ist dem Fortschritt för-

*) Pogg. Ann. **91**, pag. 619.

derlicher, wie die Behauptung, dass jeder Vorgang in der Natur dem Wesen nach ein Anziehungsphänomen im Sinne Newton's sei. Heute, wo Mathematiker, wie W. Thomson, Helmholtz, Maxwell, das Verdienst Faraday's, welcher diesen Satz bekämpft und das Jahrhundert daran erinnert hat, dass schon Leibnitz denselben als scholastisch bezeichnete, offen anerkennen, darf meine vor 20 Jahren bezüglich des chemischen Prozesses aus den elektrolytischen Thatsachen gezogene Folgerung bei den Physikern und Chemikern keinen Anstoß mehr erregen.«

n) Gasförmige Körper.

Eine Ansicht über die Molekularconstitution gasförmiger Körper, welche mit unseren heutigen Anschauungen im Wesentlichen übereinstimmt, hat bereits Hooke (1678)*) geäußert:

»Die Luft ist ein Körper, der aus Theilchen besteht, die so klein sind, dass sie fast gleich den Theilchen des heterogenen flüssigen Mediums sind, welches die Erde umgiebt. Sie ist nur auf der einen Seite begrenzt, nämlich gegen die Erde hin, und unbegrenzt ausgedehnt nach oben. Dass sie in dieser Richtung nicht wegfliegt, hindert nur ihre eigne Schwere . . . Da sie aus außerordentlich kleinen Theilchen besteht, so ist ihre Bewegung (um sie mit den übrigen irdischen Körpern ins Gleichgewicht zu bringen) sehr schnell und ihre Schwingungsräume sind im Vergleich mit den Schwingungsräumen anderer irdischer Körper sehr groß. Ich nehme an, daß sie in der Luft in unmittelbarer Nähe der Erde in ihrem natürlichen Zustand 8000 mal größer sind, als in Stahl, und mehr als 1000 mal größer, als in gewöhnlichem Wasser, und dem entsprechend nehme ich an, dass die Bewegung derselben 8000 mal schneller sein muss, als in dem ersteren, und mehr als 1000 mal schneller, als in der letzteren. Wenn daher eine Quantität Luft in einem festen Körper eingeschlossen ist, und dieser ist so eingerichtet, dass man die Luft in einen kleineren Raum zusammendrücken kann, so bleibt die Bewegung (wenn sich die Wärme nicht ändert) unverändert dieselbe. Infolge dessen nehmen die Schwingungen und die Zusammenstöße in umgekehrtem Verhältnis zu, d. h. wenn die Luft auf die Hälfte des Raumes zusammengedrückt wird, so verdoppelt sich die Anzahl der Schwingungen und Zusammenstöße. Wird die Luft auf den vierten Theil des Raumes zusammengedrückt, so vervierfacht sich die Anzahl der Schwingungen und Zusammenstöße, u. s. w.

»Ist dagegen das Gefäß so eingerichtet, dass die in demselben enthaltene Luft auf einen größeren Raum ausgedehnt werden kann, so wird

*) Lectures de Potentia Restitutiva, or of Spring. Ich entnehme das Citat aus Tait, Eigenschaften der Materie, p. 276.

die Länge der Schwingungen in demselben Verhältnis vergrößert und die Anzahl der Schwingungen und Zusammenstöße im umgekehrten Verhältnis vermindert, d. h. wenn sich die Luft auf das Doppelte ihrer früheren Dimensionen vergrößert, so werden die Schwingungen doppelt so lang und die Anzahl der Schwingungen und Zusammenstöße halb so groß. Folglich wird auch ihr Streben nach außen um die Hälfte schwächer.«

Noch weiter wurden diese Gedanken ausgeführt von Daniel Bernoulli*):

»Man denke sich ... ein cylindrisches, vertikal stehendes Gefäß mit einem beweglichen Deckel darauf, auf welchem ein Gewicht ruht; das Gefäß enthalte sehr kleine Moleküle, welche sich mit der größten Geschwindigkeit nach allen Richtungen bewegen: auf diese Weise bilden die Moleküle, indem sie gegen den Deckel stoßen und letzteren durch ihre beständig wiederholten Stöße tragen, ein elastisches Fluidum, welches sich ausdehnt, wenn das Gewicht entfernt oder verringert wird, welches bei Vermehrung des Gewichtes verdichtet wird, und welches gegen den horizontalen Boden des Gefäßes nicht anders gravitirt, als wenn es keine elastische Kraft hätte; mögen nämlich die Moleküle ruhen oder sich bewegen, so verändern sie nicht die Schwere, so dass der Boden sowohl das Gewicht als auch die Elasticität des Fluidums trägt. Ein solches Fluidum also, welches mit den hauptsächlichsten Eigenschaften der elastischen Flüssigkeiten übereinstimmt, wollen wir der Luft substituiren, und auf diese Weise einige Eigenschaften, welche bereits an der Luft entdeckt sind, erklären, und andere noch nicht genug untersuchte erläutern.

»Wird das Gewicht des Deckels vermehrt und das Gas comprimirt, so erleidet der Deckel von Seiten des Fluidums auf zweifache Weise einen Widerstand, einmal weil die Zahl der Moleküle im Verhältnisse zu dem Raume, in welchem sie eingeschlossen sind, jetzt eine größere ist und zweitens weil jedes Molekül jetzt öfters den Stoß wiederholt, der Stoß muss nämlich um so häufiger erfolgen, je näher einander die Moleküle gebracht sind.

»Die Elasticität der Luft wird indessen nicht nur durch die Condensation vermehrt, sondern auch durch vermehrte Wärme; und da es feststeht, dass die Wärme überall vermehrt wird, wenn die innere Bewegung der Moleküle wächst, so folgt, dass die Vergrößerung der Elasticität der Luft bei constantem Volumen eine heftigere Bewegung in den Molekülen der Luft beweist, was mit unserer Hypothese voll-

*) Hydrodynamica. Straßburg 1738, sect. decim. § 1, p. 200. Weiteres über die Geschichte der kinetischen Gastheorie siehe Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie. **1**, pag. 12 u. ff., woraus auch obige Citate.

kommen übereinstimmt; es ist nämlich augenscheinlich, dass ein um so größeres Gewicht erforderlich ist, um die Luft im Cylinder in ihrer Lage zu erhalten, je größer die Geschwindigkeit ist, mit welcher die Luftmoleküle sich bewegen, ja es ist nicht schwer zu begreifen, dass das Gewicht sich wie das Quadrat jener Geschwindigkeit verhalten wird, da durch die Vergrößerung der Geschwindigkeit sowohl die Zahl als auch die Intensität der Stöße gleichmäßig wächst, beide aber für sich dem Gewichte proportional sind.«

Clausius (1857) bemerkt über den Gaszustand:

»Im gasförmigen Zustande sind die Moleküle durch die Bewegung ganz aus den Sphären ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen und fliegen nun nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen geradlinig fort. Wenn zwei solche Moleküle in ihrer Bewegung zusammenstoßen, so fliegen sie im Allgemeinen mit derselben Heftigkeit wieder auseinander, mit der sie zusammengeflogen sind, was um so leichter geschehen kann, als ein Molekül von einem einzelnen andern Moleküle mit viel geringerer Kraft angezogen wird, als von der ganzen Menge von Molekülen, welche es im flüssigen oder festen Zustand in seiner Nähe hat. . . .

»Krönig*) nimmt an, dass die Gasmoleküle . . . sich in gerader Linie mit constanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmoleküle oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stoßen. Diese Ansicht theile ich vollkommen, und glaube ebenfalls, dass durch diese Bewegung die Expansivkraft des Gases entsteht. Dagegen halte ich diese Bewegung nicht für die einzig vorhandene.

»Zunächst liegt es nahe, neben der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende Bewegung der Moleküle anzunehmen, da bei jedem Stoße zweier Körper gegen einander, wenn er nicht zufällig central und gerade ist, außer der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende entsteht.

»Ferner glaube ich, dass innerhalb der einzelnen in fortschreitender Bewegung begriffenen Massen auch eine Vibration stattfindet. Solche Vibrationen sind in verschiedener Weise denkbar. Selbst wenn man sich auf die Betrachtung der Massenatome allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, dass ein Molekül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern dass in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Grenzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.

»Zudem will ich noch bemerken, dass dadurch, dass man den Massenatomen selbst eine Bewegung zuschreibt, nicht ausgeschlossen ist,

---

*) Krönig, Grundzüge einer Theorie der Gase, Pogg. Ann. **99**, 315, 1856.

dass jedes Massenatom noch mit einer Quantität eines feineren Stoffes begabt, und dieser, ohne sich von dem Atome zu trennen, doch in seiner Nähe beweglich sein könne. . . .«

Clausius weist dann nach, daß die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung zu gering ist, um allein die ganze in dem Gase vorhandene Wärme darzustellen, so dass man schon aus diesem Grunde innere Bewegungen der Moleküle annehmen muß, ferner dass das Verhältnis der fortschreitenden und inneren Bewegung ein constantes sein muss. »Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses, von der Beschaffenheit der Moleküle abhängiges Verhältnis zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern.«

W. Thomson*) bemerkt über die Resultate der kinetischen Gastheorie:

»Joule, Clausius und Maxwell und ohne Zweifel Daniel Bernoulli selbst, und ich glaube, Jeder, der bisher etwas ausführlicher geschrieben und gearbeitet hat über die kinetische Theorie der Gase, hat die gegenseitige Wirkung der Moleküle beim Zusammenstoß als eine abstoßende angenommen. Könnte sie nicht nach Allem eine anziehende sein?**) Dieser Gedanke hat mich nie wieder verlassen, seitdem ich zuerst Davy's »Abstoßende Bewegung« vor etwa 35 Jahren gelesen.«

Nach weiteren Erörterungen über diese Hypothese fährt W. Thomson fort:

»Demnach muss man einsehen, dass, wenn sie eine anziehende ist, die Theilchen so klein sein müssen, dass sie schwerlich sich jemals treffen (sie müssten unendlich klein sein, um sich niemals zu treffen), dass sie sich in Wirklichkeit so selten treffen in Vergleich zu der Anzahl von Malen, wo ihr Lauf durch die Anziehung um große Winkel gedreht wird, dass der Einfluss dieser rein anziehenden Collisionen vorherrschend ist über den der verhältnismäßig sehr seltenen Stöße durch wirkliche Berührung. So lässt nach Allem der Zug der Gedanken, welche durch Davy's »abstoßende Bewegung« angeregt worden, uns nicht loskommen von der Vorstellung wirklicher Abstoßung, er leistet nicht mehr als er uns aussprechen lässt, er ist von keiner Consequenz, und auch dies ist nicht einmal mit Sicherheit zu sagen, weil, wenn Stöße überhaupt vorhanden sind, die Natur der Kraft während des Aufstoßens und

*) Vortrag, gehalten bei der mathematisch-physikalischen Sektion der British Association zu Montreal (1884). Naturforscher **17,** 379.

) Boltzmann (Exn. Rep. **21, 1; Wien. Ber. **66,** II, 275) hat ebenfalls versucht, die Elasticität der Moleküle, welche er als einfache Massenpunkte annimmt, durch anziehende Kräfte zu ersetzen. Aehnlich schon früher van der Waals. Vergl. auch Seite 372 oben.

die Wirkungen der gegenseitigen Stöße, obwohl sie selten sind, in keiner Weise umgangen werden können bei dem Versuche, eine Vorstellung von der kinetischen Theorie der Gase zu entwerfen.

»Und in der That, wenn wir nicht damit zufrieden sind, uns die Atome eines Gases als mathematische Punkte vorzustellen, die mit Trägheit begabt sind und, nach Boscovich, begabt mit Kräften gegenseitiger positiver und negativer Anziehung, welche nach einer bestimmten Funktion des Abstandes schwankt, können wir nicht die Frage der Stöße und Schwingungen und Drehungen der Moleküle, welche aus den Stößen der Moleküle resultiren, umgehen, und wir müssen besonders jedes Molekül für einen kleinen, elastischen Körper halten oder für eine Form von Bewegung in einer continuirlichen, alles durchdringenden Flüssigkeit.

»Ich wenigstens sehe nicht ein, wie wir jemals dauernd stille stehen können irgendwo entfernt von dieser letzten Aussicht; aber es wäre ein sehr angenehmer, temporärer Ruheplatz auf dem Wege zu derselben, wenn wir ein mechanisches Modell eines Gases anfertigen könnten aus kleinen Stückchen runder, vollkommen fester elastischer Materie, welche herumfliegen durch den vom Gase eingenommenen Raum, und die mit einander collidiren und gegen die Seiten des sie umschließenden Gefäßes. Dies ist in der That alles, was wir von der kinetischen Theorie der Gase bis jetzt haben, und sie hat für uns in den Händen von Clausius und Maxwell die großen Dinge gethan, welche unseren ersten Fortschritt bilden zu einer Molekulartheorie der Materie. . . . .

»Aber leider besteht unser mechanisches Modell aus einem Haufen kleiner elastischer, fester Körper, die untereinander umherfliegen. Obwohl jedes Theilchen absolut vollkommene Elasticität besitzt, muss das Resultat ziemlich dasselbe sein, als wenn sie nur unvollkommen elastisch wären. Die mittlere Wirkung der immer wiederholten gegenseitigen Collisionen muss sein, allmählich alle Translationsenergie umzuwandeln in eine Energie von immer schrilleren Vibrationen des Moleküls. Es scheint sicher, dass jede Collision etwas mehr Energie haben muss bei den Schwingungen von sehr fein getheilten Knotentheilchen, als Energie vorhanden war in solchen Schwingungen vor dem Zusammenstoße. Je kleiner diese Knotenabtheilung ist, desto geringer muss die Tendenz sein, einen Theil der Schwingungsenergie aufzugeben in Gestalt von Translationsenergie im Verlauf einer Collision, und ich glaube, es ist streng zu beweisen, dass die ganze Translationsenergie schließlich umgewandelt werden muss in Schwingungsenergie von immer höheren Knotenabtheilungen, wenn jedes Molekül ein continuirlicher elastischer fester Körper ist.«

Die weiteren Consequenzen der kinetischen Gastheorie, welche trotz der, wie aus Vorstehendem ersichtlich, sehr unsicheren Basis meistens

sogar quantitativ mit der Erfahrung in bester Uebereinstimmung stehen und sogar dazu führten, die Geschwindigkeit, Weglänge und Größe der Moleküle zu bestimmen, sollen hier nicht weiter erörtert werden, es sei diesbezüglich auf die größeren Lehrbücher der Physik und insbesondere auf das schöne Buch von O. E. Meyer*) verwiesen.

Besonders erwähnt mag nur werden, dass sich auf Grund dieser Vorstellungen in einfachster Weise einerseits die Diffusion der Gase — die physikalische Verbindung derselben — z. B. von Wasserstoff und Sauerstoff zu Knallgas und andererseits die chemische Verbindung z. B. die Vereinigung der genannten Gase zu Wasserdampf erklären lässt.

Schon Dalton zeigte, wie sich die Gesetze der chemischen Verbindungsgewichte in einfachster Weise durch eine gesetzmäßige Zusammenlagerung der Atome bei Bildung einer chemischen Verbindung erklären lassen.

Die Entdeckung Gay-Lussac's (1808) über die einfachen Volumverhältnisse bei Verbindung gasförmiger Körper führte zu dem bekannten Satze von Avogadro (1811), dass der von Molekülen verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck beanspruchte Raum (durchschnittlich) gleich groß ist, welcher sich, wie Clausius bewies, ebenfalls einfach aus der Theorie der Gase ableiten lässt.

Eine Schwierigkeit, welche sich anfänglich der Anwendung dieses Gesetzes entgegenstellte, waren die anomalen Dampfdichten**) mancher Stoffe, die indess durch die Entdeckungen Deville's und seiner Nachfolger in befriedigender Weise auf Dissociationserscheinungen zurückgeführt wurden.

Hierdurch wurde es möglich, das Avogadro'sche Gesetz als Fundamentalgesetz der ganzen Chemie aufzustellen, wodurch dann mittelbar alle jene ungeahnten gewaltigen Fortschritte angeregt wurden, welche durch Einführung der auf dieses Gesetz gegründeten Strukturtheorie bedingt wurden.

---

*) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. Siehe ferner: Recknagel, Pogg. Ann. 1872, Ergbd. **5,** 563; **145,** 469; Rankine, Phil. Trans. 1854, 336; Thomson u. Joule, Phil. Trans. 1862, 579; van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Roth. Leipzig, Barth, 1881; Clausius, Pogg. Ann. 1858, **105,** 239; 1862, **115,** 1; Wiedem. Ann. 1879, **9,** 337; 1881, **14,** 279 u. 692; Stefan, Wien. Ber. 1872, **65,** 323; Lothar Meyer, Pogg. Ann. 1865, Ergbd. **5,** 252; W. Thomson, Sill. Journ. **50,** 38, 258; Bardsky, Journ. d. russ. phys. Ges. **8,** 108, 1883; Maxwell, Phil. Mag. **20,** 21, 1860; **35,** (4) 129 u. 185, 1868; **46,** 453, 1873; Boltzmann, Wien. Sitzb. **58,** 517, 1868; **63,** 397 u. 679, 1871; **66,** 213 u. 325, 1872; **72,** 427, 1875; Loschmidt, Wien. Sitzb. **52,** 395, 1865; **73,** 128, 366, 1876.

) Siehe Bineau und Gerhard, Lieb. Ann. **105, 393, 1858; **127,** 113, 1863; Kopp, ibid. **105,** 390, 1858; Kekulé, ibid. **106,** 143, 1858; Cannizzaro, Jahresb. f. Chem. 1851, 12; 1859, 27.

Auch der Erklärung der Dissociationserscheinungen vom Standpunkte der Atomtheorie stellte sich anfänglich ein Hindernis in den Weg, insofern man nämlich anzunehmen geneigt war, es müssten alle Moleküle bei der gleichen Temperatur zersetzt werden, da sie alle gleich gebaut sind und somit alle der zerstörenden Wirkung der Wärme gleichen Widerstand entgegensetzen.

Pfaundler*) hat zuerst darauf hingewiesen, wie diese Schwierigkeit durch die Annahme der kinetischen Theorie der Gase in einfachster Weise beseitigt wird.

Pfaundler's eigene Worte sind:

»Nach meiner Ansicht kann man sich über den Zustand einer Verbindung AB, deren Dampf bereits begonnen hat sich zu zerlegen, folgende zwei wesentlich verschiedene Vorstellungen bilden. Entweder erfahren alle Moleküle AB eine gleiche Veränderung (Lockerung ihres Zusammenhanges, Vergrößerung der Distanz ihrer Bestandtheile) und gehen dadurch in einen Zustand über, der zwischen dem ursprünglichen und dem des gänzlichen Zerfalles liegt; oder es trifft die Veränderung die einzelnen Moleküle ungleich, indem z. B. ein Theil derselben ganz zerfällt, während die übrigen unzersetzt bleiben.

»Die erstere Annahme scheint auf den ersten Blick mehr Wahrscheinlichkeit zu haben, als die zweite, allein sie ist unvereinbar mit den Ergebnissen der Versuche von Deville, Pebal und Wurtz. Wenn es auch möglich wäre, eine Vergrößerung des Dampfvolumens aus einer erfolgten Lockerung des Zusammenhangs zwischen den Theilen A und B zu erklären, so wäre doch nicht einzusehen, wie nach erfolgter Abkühlung etwas Anderes, als eine vollständige Wiederherstellung der ursprünglichen Verbindung erfolgen könnte. Ebenso wäre in diesem Falle eine Spaltung durch Diffusion begreiflich. Endlich müsste noch bei diesem Vorgange der letzte Uebergang aus dem Zustande der durch die steigende Temperatur aufs höchste gesteigerten Lockerung in den Zustand der vollständigen Trennung ein sprungweiser sein, während die Erfahrung einen continuirlichen Uebergang der Dampfdichten erkennen lässt.

»Die zweite Annahme erklärt vollständig die beobachteten Thatsachen, aber sie enthält etwas, was sich schwer vorstellen lässt. Man kann sich nicht recht denken, warum bei derselben Temperatur, bei der die eine Anzahl der einander offenbar gleichenden Moleküle zerfallen muss, die übrige Menge derselben unzerlegt bleiben könne. Wenn es die Temperatur ist, in Folge welcher sie zerfallen, diese aber für alle dieselbe ist, so müssen, da gleiche Ursachen gleiche Wirkungen haben, alle dieselbe Veränderung erleiden.«

*) Pogg. Ann. **131**, 60, 1867.

Pfaundler giebt nun folgende Aufklärung:

»So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Moleküle die Zusammensetzung AB. Sie bewegen sich geradlinig fort. Außerdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Moleküle gegen einander. Diese Bewegung der Bestandtheile ist aber (so wenig wie die geradlinige) nicht bei allen Molekülen gleich groß; denn wäre sie es auch in einem gegebenen Momente, so könnte sie es in Folge der Zusammenstöße und der Stöße an die Wände nicht bleiben. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich groß und in bestimmtem Verhältnisse zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Moleküle. In den einzelnen Molekülen muss sie aber bald größer, bald kleiner sein.

»Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher kommen, dass die Steigerung der innern Bewegung bei jenen Molekülen, bei denen sie im Momente schon sehr groß ist, so groß wird, dass sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile A und B führt. Diese Trennung kann unmöglich alle Moleküle zugleich ergreifen, sondern muss bei jenen zuerst eintreten, bei denen die innere Bewegung größer ist, als bei den übrigen. Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Moleküle geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Moleküle jenes Maximum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Dies wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen und die Menge der gespaltenen Moleküle fortwährend vermehren. Diese werden sich aber zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden gespaltenen Moleküle können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, dass aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine größere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mussten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur muss folglich die Vermehrung der freien Theilmoleküle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraums wieder vereinigenden Moleküle so groß geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkt an herrscht dann Gleichgewicht zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so muss die Anzahl der sich spaltenden Moleküle größer, zugleich die der sich wieder vereinigenden Moleküle zunächst kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt sein, wenn die Anzahl der im freien Zustand befindlichen Moleküle A und B so groß geworden ist, dass sich wiederum ebenso viele verbinden, als sich zersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so muss endlich

ein Zeitpunkt kommen, wo alle Moleküle sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Momente endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung.«

Bezüglich der Erklärung der Gleichgewichtszustände zwischen reciproken Reaktionen, der Massenwirkung etc. stellt Pfaundler folgende Theorie auf:

»Nehmen wir an, es befinden sich in einem geschlossenen Raume gleichviel Moleküle der drei Gase A, B und C. Bei gewöhnlicher Temperatur seien ferner A und B zu der ebenfalls gasförmigen Verbindung AB verbunden. Es bewegen sich also zunächst zweierlei Moleküle in diesem Raume: AB und C. Wenn nun die Temperatur fortwährend erhöht wird, kann, wie früher gezeigt wurde, eine Anzahl der Moleküle AB sich zersetzen, d. h. die Verbindung AB tritt in das Stadium der Dissociation. Die freigewordenen Moleküle A und B werden dann wie die anderen sich geradlinig im Raume fortbewegen und zum Theil den Molekülen C begegnen. Nehmen wir an, der Stoff B habe Affinität zu C, so können sich die Moleküle von B und C beim Begegnen vereinigen, wenn die Resultirende ihrer Bewegungen nicht einen Bewegungszustand herbeiführt, der ihr Zusammenbleiben unmöglich macht.

»In diesem Falle ist aber der Vorgang wahrscheinlich der folgende: Schon bevor die Temperatur jene Höhe erreicht hat, dass in Folge derselben allein die Dissociation von AB beginnt, kann dieselbe durch die Mitwirkung des Körpers C eingeleitet werden. Betrachten wir ein Molekül des Körpers AB, welches durch die hohe Temperatur bereits eine so große Bewegung der Bestandtheile angenommen hat, daß es dem Zerfallen nahe ist, und welches nun auf ein Molekül C stößt. Die äußere Bewegung der beiden Moleküle wird durch den Stoß ganz oder zum Theil in innere verwandelt. Es kommt nun darauf an, ob bei dieser Größe innerer Bewegung die Affinität hinreichend stark ist, alle drei Körper in Verbindung zu erhalten oder nicht. Ist sie es nicht, so werden die Bestandtheile wieder abgestoßen, d. h. ein Theil der inneren Bewegung wird wieder in äußere verwandelt. Es hängt nun die Art der Trennung offenbar davon ab, wie die innere Bewegung zwischen den einzelnen Theilen vertheilt war. Ist die innere Bewegung des ursprünglichen Moleküls AB schon vor dem Stoße sehr groß gewesen, und wurde sie durch den Stoß noch vermehrt, so ist eine Spaltung des momentan entstandenen Moleküls ABC in A und BC wahrscheinlicher als in AB und C. Es wird sich also ein gewisser aliquoter Theil aller Moleküle AB, welche mit Molekülen C zusammenstoßen, nach der Gleichung $AB + C = A + BC$ umsetzen. Hier haben wir einen Dissociationsvorgang, der von der reinen Dissociation verschieden ist; er ist aber auch ebenso verschieden von einer vollkommenen chemischen Zer-

setzung, denn bei dieser werden alle Moleküle zugleich zersetzt. Das Eigenthümliche unseres Vorganges besteht in der nothwendig nur theilweisen Zersetzung.

»Wir haben nun neben den Molekülen AB und C solche von A und BC. Ist nun selbst das günstigste Zusammentreffen von Bewegungen nicht im Stande, eine Resultirende zu schaffen, welche die Bestandtheile der Moleküle BC zum Zerfallen zwingt, so muß die Reaktion sich auch ohne weitere Steigerung der Temperatur in einiger Zeit vollenden (bis eben alle Moleküle AB sich mit Molekülen C unter den für die Zersetzung günstigen Umständen getroffen haben) und mit der gänzlichen Erfüllung der Gleichung $AB + C = A + BC$ aufhören. Wenn dies aber nicht der Fall ist, sondern von irgend einer Temperatur an die Bewegung der Bestandtheile auch in einigen der Moleküle BC so hoch gesteigert wird, dass sie (mit gleichzeitiger Unterstützung durch die Verwandtschaft von A zu B) ihre Zersetzung herbeiführt, so muss der Prozess bei einer gewissen Zusammensetzung des Gemisches stehen bleiben, so lange man die Temperatur constant erhält. Es finden zwar fortwährend noch Zersetzungen statt, aber sie werden durch eine gleich große Anzahl von Verbindungen compensirt.

»Innerhalb eines gewissen Intervalles der Temperatur wird durch eine Veränderung derselben nur das gegenseitige Mengenverhältnis der Moleküle verändert werden und einem bestimmten Temperaturgrade eine bestimmte Mischung entsprechen. Es kommt dabei darauf an, welche zusammengesetzten Moleküle durch die Steigerung der Temperatur mehr afficirt und jenem Maximum der inneren Bewegung schneller genähert werden.

»Nun wollen wir untersuchen, wie der Prozess verlaufen muss, wenn man dem Gasgemisch AB, BC, A und C ohne Temperaturerhöhung noch mehr vom Gase AB zuführt.

»Das Gleichgewicht der Verbindungen und Zersetzungen muss dadurch gestört werden, denn die Anzahl der sich zersetzenden AB wächst im Verhältnis der anwesenden Menge derselben. In Folge dessen vermindert sich zugleich die Anzahl der freien Moleküle C. Es bilden sich mehr Moleküle BC, werden aber auch mehrere als früher zersetzt. Ein Gleichgewicht ist nur bei einer anderen Zusammensetzung möglich, welche weniger Moleküle C enthält. Je größer die Menge des Gases AB wird, desto geringer wird die des Gases C. Befördert würde diese Reaktion auch durch eine Wegnahme der Moleküle A, da dies zur Folge hätte, dass die entstandenen Moleküle BC nicht mehr durch die Moleküle A zersetzt und so die Moleküle C regenerirt werden können. Lassen wir daher beide Mittel: Zufuhr des Gases AB und Wegnahme des Gases A, zugleich in Anwendung kommen, so wird das Gas C bald vollstän-

dig verschwunden sein, ohne dass dazu eine höhere Temperatur erforderlich wäre, als früher, wo noch Gleichgewicht zwischen Zersetzungen und Verbindungen herrschte, vorhanden war.

»Der umgekehrte Erfolg wird eintreten, wenn wir im Gemische: *AB*, *BC*, *A* und *C* die Menge der Moleküle *AB* vermindern, oder die Moleküle *A* vermehren, oder beides zugleich thun.

»Die Verminderung von *AB* bringt die Verminderungen der Zersetzungen von *AB* und der Bildungen von *BC* mit sich; es werden daher mehr freie Moleküle *C* übrig bleiben. Die Vermehrung der Moleküle *A* bewirkt eine größere Menge von Zersetzungen der Moleküle *BC*, wodurch Moleküle *C* frei werden. Die Reaktion kann daher nur mit der vollständigen Isolirung des Gases *C* enden. . . .«

Es würde hier zu weit führen, alle die weiteren Consequenzen zu besprechen, zu welchen im Einzelnen die Anwendung der kinetischen Gastheorie, insbesondere des Avogadro'schen Gesetzes und des Gesetzes der Massenwirkung geführt haben, was auch schon deshalb entbehrlich erscheint, als dieser Stoff durch Lothar Meyer*), Horstmann**) und Ostwald***) eine sehr sorgfältige und eingehende Behandlung gefunden hat. Es möge deshalb gestattet sein, diesbezüglich einfach auf die genannten Werke zu verweisen. Dagegen möge noch kurz die Frage der Molekülverbindungen erörtert werden, welcher wir bereits mehrfach nahe getreten sind.

Auf Grund der mit Hilfe des Avogadro'schen Gesetzes erhaltenen Formeln hat man den Atomen der verschiedenen Elemente bestimmte Werthigkeiten, Anziehungspole, wenn der Ausdruck gestattet ist, beigelegt, welche ausreichen, die meisten beobachteten haltbaren, insbesondere unzersetzt verdampfbaren Verbindungen zu erklären, d. h. ihre Moleküle als Gruppen von Atomen zu betrachten, die jeweils mit ihren Anziehungspolen und meist auch mit allen, welche sie überhaupt besitzen, aneinander hängen.

Manche Verbindungen und zwar insbesondere solche, die leicht zersetzbar sind, folgten diesem Gesetze in so fern nicht, als zu ihrer Erklärung nöthig gewesen wäre, einzelnen Atomen mehr Werthigkeiten beizulegen als zur Erklärung der weitaus überwiegenden Mehrzahl anderer Fälle nothwendig war, was zudem auch noch den weiteren Uebelstand mit sich bringen würde, dass dann diese anderen Verbindungen nicht mehr gesättigte, d. h. solche Atomverbindungen sein würden, bei welchen mehrere Anziehungspole ganz unausgenützt sind. (Vergl. S. 441.)

---

*) Die modernen Theorien der Chemie. Breslau, Maruschke u. Behrendt.
**) Lehrbuch der theoretischen Chemie. Braunschweig, Vieweg u. Sohn.
***) Allgemeine Chemie. Leipzig, W. Engelmann.

Diese Verbindungen haben zumeist noch die Eigenschaft, das sie sich in chemischer Hinsicht ähnlich wie Gemenge zweier normaler Verbindungen verhalten, dass sie meist aus diesen einfach durch Addition d. h. Zusammenbringen entstehen können und durch einfache Mittel z. B. Wärme sich wieder in dieselben zerlegen lassen*). Seit langer Zeit betrachtet man sie deshalb als eine besondere Art lockerer chemischer Verbindungen, als Molekularverbindungen.

Blomstrand**) äußert sich über diese Molekülverbindungen:

»Uebrigens kann die Annahme von molekularen Verbindungen nicht für überflüssig gehalten werden. Man hat ihre Existenz angenommen, seitdem man die materiellen Körper als chemische Verbindungen auffassen lernte. Man wird sie wahrscheinlich immer annehmen müssen, obgleich seit den Errungenschaften der letzten Jahrzehnte in mehr und mehr beschränkter Zahl. Es ist die Hauptaufgabe der neueren Chemie geworden, die früher mehr oder minder entschieden molekular aufgegefassten Verbindungen atomistisch, d. h. aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären.«

Besonders entschieden wurde der Unterschied von molekularen und atomistischen Verbindungen betont von Kekulé***), welcher dieselben bedingt annimmt durch die Resultante aller Anziehungskräfte der in den beiden Molekülen verketteten Atome. So ist nach seiner Ansicht†) Phosphorchlorid nicht durch die Formel

$$P \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

darzustellen, sondern durch das Schema $P \begin{matrix} \diagup Cl \\ - Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix}$ u. s. w.††).

Kolbe†††) äußerte sich in dieser Hinsicht bezüglich des Tetraäthylammoniumtribromids, welches er als Molekularverbindung auffasst:

»Ein Molekül Brom aber ist ein gesättigter Körper, und in dieser Beziehung einem Molekül Wasser zu vergleichen. Niemand würde aus der Thatsache, dass Chlornatrium unter Umständen sich mit zwei Molekülen Wasser verbindet, folgern wollen, dass das Natrium in dieser Verbindung ein mehrwerthiges Element sei. Man ist gewöhnt, neutrale

*) Siehe Rathke, Ber. d. d. chem. Ges. 1869, 703.

**) Die Chemie der Jetztzeit. 1869, 126.

***) Lehrbuch der organischen Chemie.

†) Compt. rend. **58**, 510, 1864.

††) Siehe dagegen Michaelis und La Coste, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2118, 1885. (Nachweis der Fünfwerthigkeit des Phosphors.)

†††) Journal f. pr. Chemie. **1**, (2) 435, 1870.

Salze mit Wasser chemisch sich vereinigen zu sehen, und hat bislang weniger häufig beobachtet, dass ein aus Atomen ein und desselben Elements zusammengesetztes Molekül in gleiche Verbindungsweise eintritt. Ich kann mir eben so wohl die Verbindung eines Salzes mit einem Molekül Brom, wie mit einem Molekül Wasser denken.«

Lange Zeit hindurch hielt man für das beste Merkmal der Molekülverbindungen, dass solche nicht unzersetzt in Dampfform überzuführen seien. In der That, wenn man, wie es häufig geschehen ist, diese Verbindungen nicht als eigentlich chemische, sondern lediglich als durch Cohäsion bedingte Molekularaggregate denkt, so lässt sich schwer einsehen, wie bei der Verdampfung, durch welche die Cohäsion so gründlich zerstört wird, überhaupt noch Molekülcomplexe erhalten bleiben sollten, und zumal solche nach ganz bestimmten, den stöchiometrischen Gesetzen folgenden, festen Verhältnissen.

Thatsächlich ist man nicht im Stande gewesen, dieses Merkmal als charakteristisches aufrecht zu erhalten*), es zeigt sich nirgends eine scharfe Grenze zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen und so erscheint es denn ganz unzulässig, letztere als Produkte der Cohäsion aufzufassen, welche durchaus ungenügend ist, die atomistischen Verbindungen zu erklären.

Diese Schwierigkeit wird allerdings nicht allseitig anerkannt. So z. B. bemerkt Naumann (1872):

»Es steht aber der Vorstellung durchaus nichts entgegen, dass bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molekülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Moleküle groß genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne dass deshalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molekül in die es zusammensetzenden Einzelmoleküle zu zerlegen. Es kann daher auch für eine Molekülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen als die Zersetzungstemperatur.

»Wenn für das als Molekülverbindung betrachtete Phosphorpentachlorid die Anziehung des Moleküls PCl_3 zum Molekül Cl_2 so stark ist, dass sie bei bestimmten Temperaturen nicht überwunden werden kann durch die lebendige Kraft der Bewegungen, vermöge welcher PCl_3 und Cl_2 sich von einander zu entfernen streben, und wenn zugleich bei denselben Temperaturen die lebendige Kraft des zusammengesetzten Moleküls $PCl_3 \cdot Cl_2$ die Anziehung desselben durch alle übrigen Moleküle $PCl_3 \cdot Cl_2$ zu überwinden vermag: so wird das Phosphorpentachlorid als solches die Gasform annehmen, ohne in die beiden es zusammensetzenden Moleküle PCl_3 und Cl_2 zu zerfallen.«

*) Vergl. Friedel, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 1348, 1875.

Durch die Untersuchungen von Michaelis und La Coste (l. c.) ist in dem als Beispiel gewählten Falle (PCl_5) nachgewiesen, dass es sich um eine atomistische Verbindung handelt; indess wäre immerhin denkbar, dass z. B. auch ein krystallwasserhaltiges Salz in Dampfform gebracht werden könnte (vgl. über Borax Seite 32) und eine ganz klare Lösung der Frage muss wohl der Zukunft überlassen bleiben.

o) Verdampfung.

Aehnlich wie bei Erklärung des Schmelzvorganges gehen auch hinsichtlich der Auffassung der Verdampfung die Meinungen auseinander, insofern dieselben entweder als physikalische oder chemische Erscheinung betrachtet wird, d. h. entweder als Ueberwindung von Cohäsion oder als Affinität.

Vollkommen auf dem ersteren Standpunkt befindet sich die Theorie von Clausius, welche derselbe in folgender Weise auseinandersetzt:

»Betrachten wir zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molekül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolekülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.

»Denken wir uns diesen Raum begrenzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molekülen allmählich mehr und mehr füllen. Diese Moleküle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas*), und stoßen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebildet, und diese wird, wenn ein Molekül gegen sie stößt, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Moleküle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viel Moleküle in dem oberen Raum verbreitet sind, dass durchschnittlich während einer Zeiteinheit ebenso viele Moleküle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stoßen und von dieser festgehalten werden, als andere Moleküle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind und sich daher compensiren. . . . .

*) Wegen Arbeitsleistung nicht wie ein Körper von höherer Temperatur. O. L.

»Bei der Verdampfung findet die vollständige Trennung einzelner Moleküle von der übrigen Masse statt, was offenbar die Ueberwindung entgegenwirkender Kräfte nöthig macht, somit Wärmeverlust bedingt.

»Hieraus erklärt sich das Verschwinden der sogenannten latenten Verdampfungswärme.«

Bezüglich der Condensation bemerkt Kober*):

»Der Uebergang des Wasserdampfes der Luft in tropfbar flüssiges Wasser lässt sich a priori wohl nur so denken, dass einzelne Wassermoleküle einander näher kommen, als der Gaszustand erlaubt und daher ein tropfbares Aggregat, den Anfang eines Tropfens bilden. Der frei gewordene Raum wird durch andere Moleküle erfüllt, unter denen die dem Aggregate am nächsten gekommenen gleichfalls von demselben angezogen werden und so dasselbe vergrößern und wegen der Gleichmäßigkeit der Anziehung eine Kugel bilden. Je mehr Moleküle vorhanden sind, d. h. je wärmer die gesättigte Luft ist, desto größer müssten die Dunstkörperchen werden.«

Eine weitere Ausführung der Clausius'schen Theorie bilden die Arbeiten von van der Waals**), auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Ebenfalls unter der Annahme, dass die Verdampfung lediglich in einem Losreißen von Molekülen von der Flüssigkeitsoberfläche bestehe, gelangt ferner J. Stefan***) zu dem Schlusse, dass die Arbeit, welche zur Bildung einer Flüssigkeitsoberfläche nöthig ist, gleich derjenigen, welche zur Umwandlung der Flüssigkeit in Dampf erforderlich ist, sei, beide Arbeiten auf je ein Molekül bezogen†). Daraus ergiebt sich als Werth für den Durchmesser eines Moleküls eine Zahl von der Ordnung $a \cdot 10^{-\infty}$ (a zwischen 1 und 10) ganz ähnlich wie aus Diffusionsversuchen.

A. Naumann (1872) schließt sich im Allgemeinen der Clausiusschen Ansicht über den Prozess der Verdampfung an, äußert sich aber zugleich dahin, es bestehe die Condensation in Vereinigung mehrerer Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen. Hierzu wurde er namentlich durch das von ihm untersuchte Verhalten des Essigsäuredampfes veranlasst, welches sich aber in anderer Weise erklärt. (Vergl. Ramsay und Young, Zeitschr. f. phys. Chemie **1**, 258, 1887.)

Nach Naumann hätte man den Prozess der Verdampfung also etwa in der Weise zu denken, dass die Molekülgruppen, welche die Flüssig-

*) Pogg. Ann. **144**, 395, 1872.

**) van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Roth. Leipzig, Barth, 1881.

***) Wien. Ak. Ber. 1887, II, **94**.

†) Siehe auch Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 46, 1887.

keit zusammensetzen, sich aus ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre entfernen, ganz wie es Clausius von den einfachen Molekülen beschreibt, dass aber im Allgemeinen gleichzeitig ein Zerfallen der Complexe eintrete*).

Unter den Theorien, welche das Verdampfen als einen chemischen Prozess ansehen, ist zu unterscheiden zwischen der Annahme chemischer und physikalischer Isomerie.

Die Theorie der chemischen Isomerie findet einen Vertreter in Roorda Smit**) (1876), welcher sich darüber in folgender Weise äußert:

»Es ist noch nicht gelungen, P_4 und As_4 in Moleküle P_2 und As_2 zu zerlegen, aber wahrscheinlich würde es bei sehr hoher Temperatur doch noch gelingen. .... Diese Aneinanderlagerung kann aber noch weiter gehen, wie wir es beim Schwefel sehen. Die Dampfdichte des Schwefels bei einer wenig hohen Temperatur zeigt, dass das Molekül aus sechs Atomen besteht; und dieses Molekül S_6 zerfällt bei einer höheren Temperatur in $3\,S_2$. Bei der Dissociation von S_6 in $3\,S_2$ wird offenbar Wärme gebunden, und dieselbe Wärmemenge muss frei werden bei der Umwandlung von $3\,S_2$ in S_6. ... Da nun der Uebergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand Wärme entwickelt und da wir gesehen haben, dass die gasförmigen Moleküle bei wenig höheren Temperaturen aus mehr als zwei Atomen bestehen können, so wird es wahrscheinlich, dass bei der Condensation der Gase zu Flüssigkeiten zwischen den gasförmigen Molekülen eine chemische Anziehung auftritt, in Folge deren mehrere gasförmige Moleküle sich zu einem flüssigen Molekül verbinden. Das flüssige Molekül eines Elementes darf danach nicht dargestellt werden durch M_2, sondern muss geschrieben werden $m(M_2)$, wo m eine unbekannte Größe ist.«

Die Theorie der physikalischen Isomerie, wie ich sie in meiner ersten Abhandlung (1876) dargestellt habe, ist kurz folgende: Durch Zerfall von Flüssigkeitsmolekülen werden beim Erwärmen einer Flüssigkeit Gasmoleküle gebildet, die zunächst nicht entweichen können, sondern zwischen den Flüssigkeitsmolekülen vertheilt bleiben, indem sich schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden herstellt, der von der Temperatur abhängig ist. Zunächst ist nämlich der äußere Druck unzureichend, das Entweichen von Dampfmolekülen zu hindern, in Folge dessen treten mehr und mehr solche aus, bis schließlich die Zahl der aus- und eintretenden gleich ist, d. h. der Druck der der betreffenden

*) P. de Heen (Ann. chim. phys. (6) **5**, 83) versuchte neuerdings eine ähnliche Theorie des Uebergangs aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand mit eingehender mathematischer Untersuchung durchzuführen.

**) Die Analogie zwischen Verdampfung und Dissociation hat bereits Deville hervorgehoben. Siehe Chem. Centralblatt, 1865, 662.

Temperatur entsprechende Sättigungsdruck geworden ist. Je höher Temperatur und Druck steigen, um so mehr Dampfmoleküle enthält eine bestimmte Flüssigkeitsmenge, der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeiten wird also mit der Temperatur wachsen. Umgekehrt wird das Gas auch vereinzelte Flüssigkeitsmoleküle enthalten, welche aber mit steigender Temperatur immer seltener werden. Die Dampfdichte wird somit bei einem Dampf, d. h. bei einem Gase, welches noch Flüssigkeitsmoleküle beigemischt enthält, nicht ganz normal, sondern etwas zu groß sein, indess sich mit steigender Ueberhitzung dem normalen Werthe mehr und mehr nähern, umgekehrt bei sinkender Temperatur sich davon entfernen.

Die Menge der in dem Dampfe enthaltenen Flüssigkeitsmoleküle wird natürlich wesentlich auch von dem Drucke des Dampfes abhängen, da dieser die Moleküle einander näher bringt, also ihre Verbindung wesentlich erleichtert. Da hierdurch aber der Aggregatzustand der Mischung sich immer mehr dem flüssigen nähert, so ist ebenfalls denkbar, dass man schließlich einen Druck erreiche, bei welchem wirklich ein continuirlicher Uebergang stattfindet, d. h. die Dichte oder das Volum sich nicht plötzlich ändert, sondern allmählich, die Substanz also continuirlich aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen übergeht. In der That lässt sich dieser Druck bei vielen Gasen erreichen, wie es namentlich aus den schönen Untersuchungen von Andrews*) über die Kohlensäure sehr klar hervorgeht.

Konowalow**) zeigt, dass sich aus dem van der Waals'schen Ausdruck für den inneren Druck der Flüssigkeiten und der Annahme, dass die Ausdehnungsarbeit von der Temperatur unabhängig sei, sowohl das Gay-Lussac'sche Gesetz für die Ausdehnung der Gase, wie auch das Gesetz von Mendelejew für die Ausdehnung der Flüssigkeiten $\left(v = \frac{v_0}{1 - kt}\right)$ ableiten lassen. Dabei ergeben sich für den Compressionscoefficienten der Flüssigkeiten und die latente Dampfwärme Werthe, welche den beobachteten nahekommen. Konowalow glaubt deshalb, dass »kein Grund vorhanden sei anzunehmen, dass der Vorgang der Verflüssigung unausweichlich an die Bildung von neuen Flüssigkeitsmolekeln aus mehr oder weniger zahlreichen Gasmolekeln gebunden sei.«

Zu ähnlichem Resultate kamen Ramsay und Young***). »Dicht unterhalb der kritischen Temperatur sind die spezifischen Volume der Flüssigkeit und des Gases nahezu gleich; bestände die Flüssigkeit aus Ansammlungen von Gasmolekeln, so müssten nothwendig in der Volumeneinheit der Flüssigkeit weniger Molekeln vorhanden sein, als in der Volumeneinheit Gas — eine unwahrscheinliche Annahme.«

---

*) Pogg. Ann. Ergb. **5**, pag. 64, 1871.

) Zeitschr. f. phys. Chemie. **1, 44, 1887. ***) Ibid. **1**, 237, 1887.

Diese Schwierigkeit dürfte indess eine ganz illusorische sein und darin ihren Grund finden, dass die genannten Forscher nicht darauf Rücksicht nehmen, dass, wie ich es schon früher*) auseinandergesetzt habe, die Flüssigkeit in der Nähe der kritischen Temperatur sehr wahrscheinlich viel Gas (Dampf) aufgelöst enthält.

Das plötzliche Aufwallen übersättigter Gaslösungen und die spontane Aufhebung von Siedeverzügen erklärt Pfaundler**) durch das zufällige Zusammentreffen vieler Moleküle mit großer Geschwindigkeit.

»Es sei mir gestattet, dies durch ein triviales Beispiel zu erläutern. Innerhalb einer großen dichtgedrängten Volksmenge seien einige Polizeimänner zerstreut, welche die Aufgabe haben, einen Platz innerhalb der Menge frei zu machen und zu erhalten. Wenn nun auch der einzelne Polizeimann Kraft genug hätte, den Druck der entgegendrückenden Personen zu überwinden, so wird er doch keinen freien Platz zu schaffen vermögen, da sich hinter ihm die freigemachte Bahn sogleich wieder schließt. Stürzen sich aber in die von ihm geöffnete Bahn andere Polizeimänner, welche nun abwechselnd und schnell genug gegen die verschiedenen Seiten stoßen, so wird es ihnen möglich sein, einen Raum frei zu machen und frei zu erhalten.«

Auf Grund der Theorie der physikalischen Isomerie wäre diese Erklärung der Siedeverzüge etwas zu modificiren. Es käme dabei nicht darauf an, dass an einem Punkte zufällig mehrere Moleküle mit sehr großen Geschwindigkeiten zusammenstoßen, vielmehr darauf, dass eine genügende Zahl von Dampfmolekülen zusammenkommt.

Unter den enorm vielen Gruppirungen der Theilchen in Folge der molekularen Zusammenstöße, wie sie die Gastheorie annimmt, werden dennoch Fälle, in denen an einer Stelle 100 Gas- oder Dampfmoleküle, welche sich zwischen den Flüssigkeitsmolekülen unregelmäßig hin- und herbewegten, zusammentreffen, äußerst selten sein und so wird sich eine Dampfblase in der Regel erst nach längerem Warten bilden können. Diese Betrachtung erklärt also, weshalb ein Siedeverzug nach längerem Warten häufig von selbst verschwindet, worauf auch das Stoßen luftfreier kochender Flüssigkeiten beruht, da nach vollzogener Aufwallung von Neuem Siedeverzug eintritt.

Nach den Untersuchungen von van t'Hoff***) scheinen sehr verdünnte Lösungen verschiedener Salze, deren Dampftension um gleichviel niedriger ist, als die des reinen Wassers, gleichviel Moleküle zu enthalten. Bis jetzt ist dieses Gesetz vom Standpunkte der Molekulartheorie nicht erklärbar, indess trotzdem für dieselbe von großer Wichtigkeit.

*) Zeitschr. f. Kryst. **1**, 121, 1877.
) Wien. Ak. Ber. **73, II, 578, 1876.
***) Kgl. Svensk. vet. Ak. handl. **21**, No. 17. Stockholm 1886.

Der Satz kann nach van t'Hoff*) auch so ausgesprochen werden, dass das Verhältnis der Dampfdruckverminderung durch Beimischung eines Salzes zur Tension des reinen Wasserdampfes gleich ist dem Verhältnis der Anzahl Moleküle (Aequivalente) des Salzes zu der Anzahl von Wassermolekülen (-äquivalenten).

Tritt eine chemische Umsetzung des gelösten Salzes ein, so behält das Gesetz nichtsdestoweniger seine Gültigkeit, insofern anstatt Anzahl Moleküle (Aequivalente) des Salzes zu setzen ist Anzahl der Moleküle (Aequivalente) der Umsetzungsprodukte, wie viele deren auch entstehen mögen.

Man kann hiernach aus der Dampfdruckverminderung auch Schlüsse ziehen, ob in der Lösung eine chemische Umsetzung stattgefunden hat oder nicht.

p) Elektrische Entladungen.

Sehr große Schwierigkeiten bereitet der kinetischen Gastheorie die Erklärung der elektrischen Entladungen**) und der photochemischen Wirkungen in Gasen.

Im Grunde scheinen beide (vielleicht im Prinzip identischen) Wirkungen darauf hinaus zu kommen, dass, sobald die Stärke der elektrischen oder optischen Einwirkung eine gewisse Grenze übersteigt, ein Zerfallen der Moleküle eintritt, welches im ersteren Falle indess nur momentan ist und sich in ungemein rascher Folge rhythmisch wiederholt, wobei Schwingungen des Aethers entstehen, die als Leuchten empfunden werden.

So erklärt sich vielleicht die eigenthümliche Thatsache, dass Gase beim Durchgang der elektrischen Entladungen (ähnlich wie auch bei manchen chemischen Prozessen, z. B. Oxydation des Phosphors) schon bei relativ niedrigen Temperaturen leuchten, während, wie Wedgewood***) zeigte, ein durch ein hellglühendes Schlangenrohr aus Thon hindurchgeblasener Luftstrom wohl im Stande ist, ein in ihn gehängtes Stück Blattgold zum Glühen zu bringen, selbst aber vollständig dunkel erscheint.

Wüllner†) legt seine Ansicht über die Lichterregung vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie betrachtet in folgenden Worten dar:

---

*) Kgl. Svensk. vet. Ak. handl. **21**, No. 17, Stockholm 1886; ebenso auch Planck, Wiedem. Ann. 1887, **32**, 497.

) G. Wiedemann hat einen Versuch einer convektiven Theorie gemacht, indess später selbst wieder aufgegeben. Foeppl (Wiedem. Ann. **34, 222, 1888) ist dagegen der Ansicht, dass die Convektionstheorie ausreichend sei, die Erscheinnngen der elektrischen Entladung in Gasen zu erklären. Es genüge dieser kurze Hinweis.

***) Phil. Trans. 1792.

†) Wiedem. Ann. **34**, 647, 1888.

»Eine Lichtemission von seiten eines Körpers ist nur möglich, wenn die körperlichen Moleküle Schwingungen vollführen, welche die als Lichtwellen sich fortpflanzenden Aetherschwingungen hervorrufen, also mit den letzteren isochron sind. Ob das Schwingungen der Moleküle als solche sind, oder wie es Hr. v. Helmholtz in seiner Dispersionstheorie annimmt, Schwingungen der Atome im Molekül, in welchem schwere centrale Massen gewissermaßen festliegen, ist in der Sache einerlei.

»Diese Schwingungen der körperlichen Moleküle werden erregt, einmal wenn Schwingungen des Aethers die Moleküle treffen, welche mit den Schwingungen der letzteren isochron sind; wir erhalten im allgemeinen Absorption des Lichtes, in einzelnen Fällen Fluorescenz und Phosphorescenz. Die Schwingungen werden ebenfalls erregt, wenn die Wärmebewegung eine gewisse lebendige Kraft erhalten hat, die Moleküle eine gewisse Temperatur erreicht haben, die wir die Glühtemperatur nennen. Bei den festen und flüssigen Körpern kann diese die Lichtaussendung bedingende schwingende Bewegung wegen des innigen Zusammenhanges der Moleküle nur eintreten, wenn die Wärmebewegung aller Moleküle eine so lebhafte geworden ist, dass sie der oben definirten Glühtemperatur entspricht. Es muss also der ganze Körper die Glühtemperatur haben. Eben deshalb glühen feste und flüssige Körper stets mit so großer Intensität und senden wohl ausnahmslos alle die Wellenlängen aus, welche bei der betreffenden Temperatur ausgesandt werden können; sie liefern continuirliche Spektra wie ein schwarzer Körper, wenn auch vielleicht mit etwas anders vertheilter Helligkeit.

»Bei den Gasen sind nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie die Verhältnisse andere; die Moleküle einer Gasmasse bewegen sich unabhängig von einander mit erheblich verschiedener Geschwindigkeit, somit erfolgen die Stöße der Moleküle, durch welche bei hinreichender Stärke die lichterregenden Schwingungen entstehen, mit sehr verschiedener lebendiger Kraft. Es ist demnach keineswegs ausgeschlossen, ja selbst wahrscheinlich, dass bei allen Temperaturen einzelne Moleküle einer ausgedehnten Gasmasse derartig stark gegen einander prallen, dass die den Molekülen möglichen lichterregenden Schwingungen entstehen, dass es somit für die Gase überhaupt keine bestimmte Glühtemperatur in dem für feste und flüssige Körper gültigen Sinne giebt, das heisst also, dass bei einer gegebenen Gasmasse Bedingung der Lichtaussendung nicht eine bestimmte Temperatur der Gasmasse als solcher ist. Wir werden ein Gas leuchten sehen, wenn eine hinreichende Anzahl von Molekülen Stöße erhält, welche genügen, um die Moleküle in Schwingungen zu versetzen, so dass die fortgepflanzten Schwingungen eine hinreichend große Amplitude besitzen, um wahrgenommen zu werden.« . . .

»Derartige Kräfte können chemische sein; so wird das phosphorische Leuchten der vom Phosphor aufsteigenden Dämpfe eine Glüherscheinung einer beschränkten Anzahl von Molekülen sein, welche durch die Oxydation des Phosphors zum Glühen gebracht werden. Das leuchtende Gemisch von Phosphordampf und Luft kann dabei, weil es doch eine geringe Anzahl von Molekülen ist, welche glüht, eine von denjenigen der Umgebung nicht merklich verschiedene Temperatur haben.

»Ganz besonders kann eine solche partielle Glüherscheinung durch elektrische Kräfte erregt werden. In dem elektrischen Büschel einer Elektrisirmaschine sind es immer nur wenige Moleküle, welche durch die elektrischen Bewegungen in die Licht erregenden Schwingungen versetzt werden, deshalb ist das leuchtende Büschel kalt. Ganz das Gleiche findet in den Spektralröhren statt, auch dort ist die Zahl der Moleküle, welche durch die Entladung getroffen und auf die Glühtemperatur gebracht werden, eine relativ kleine. Die mittlere Temperatur der Gasmasse kann deshalb eine recht niedrige sein; das Gas leuchtet aber nicht bei dieser Temperatur, sondern das leuchtende Gas hat in der That die vielleicht sehr hohe Glühtemperatur, während die nicht von der Ladung getroffenen Moleküle kalt sind. ...

»Hr. Boltzmann*) kommt zu folgendem Schlusse: »Das gesammte Aggregat, welches ein einzelnes Gasmolekül bildet, und welches sowohl aus ponderabeln Atomen als auch etwa damit verbundenen Aetheratomen bestehen kann, verhält sich wahrscheinlich bei seiner progressiven Bewegung und bei dem Zusammenstoße mit anderen Molekülen nahezu wie ein fester Körper. Das Licht, welches die Moleküle ausstrahlen, hat wahrscheinlich seinen Grund in Erzitterungen, die den Moment des Zusammenstoßes begleiten, und ist dem Schalle vergleichbar, welcher von Elfenbeinkugeln im Moment des Zusammenstoßes ausgeht.«

»Die Form der Moleküle muss je nach dem Verhältnis ihrer spezifischen Wärmen eine verschiedene sein; die Moleküle der einatomigen Gase, für welche das Verhältnis der spezifischen Wärmen 1,66 ist, verhalten sich wie elastische Kugeln; die Moleküle der zweiatomigen Gase, für welche das Verhältnis der spezifischen Wärmen 1,4 ist, müssen aus mindestens zwei Aggregaten bestehen, wie sie das einatomige Molekül darstellt, sie müssen generell aus mehreren solchen Aggregaten zusammengesetzt sein, welche sich zu einem Rotationskörper geordnet haben. Die Gase, bei denen das Verhältnis der beiden specifischen Wärmen 1,33 ist, müssen aus mehreren solchen Aggregaten zusammengesetzt sein, welche nicht die Form eines Rotationskörpers bilden. Sinkt das Ver-

*) »Boltzmann, Wien. Ak. Ber. **74**, 553, 1876.«

hältnis der specifischen Wärmen mit steigender Temperatur unter den Werth 1,33, so beweist das, dass die Verbindung der Einzelaggregate im Molekül gelockert wird, dass sie gegen einander beweglich werden.

»Hiernach sind im Molekül eine Anzahl ganz verschiedener Schwingungen möglich, welche bei verschieden starken Stößen, somit bei verschieden hohen Temperaturen eintreten und damit auch eine die andere modificiren können. Es sind Schwingungen der Aetheratome, der Körperatome in den Einzelaggregaten, welche den Molekülen der einatomigen Gase entsprechen, möglich und Schwingungen der Einzelaggregate im Molekül. In den niedrigeren Temperaturen sind das alles kurze Erzitterungen, in den höchsten Temperaturen werden die Schwingungen erheblicher, und da alle diese Bewegungen gleichzeitig stattfinden, so müssen die Theile des Moleküls wegen ihres inneren Zusammenhanges sich verhalten wie die Moleküle eines festen Körpers, sie müssen ein unschattirt continuirliches Spektrum liefern. In der That zeigen nach meinen und den Untersuchungen des Hrn. Cazin alle Gase, bei denen die Erscheinungen bis zu hinreichend starken elektrischen Entladungen verfolgt sind, in den höchsten Temperaturen ein kontinuirliches Spektrum, in welchem die Linien verschwinden, entweder indem dieselben sich ausbreiten wie bei dem Wasserstoff und zum Theil bei dem Sauerstoff, oder indem sie in dem hellen Hintergrunde gewissermaßen versinken.

»Welche Schwingungen bei den schwächsten Stößen zuerst merkbar werden, ob diejenigen der Aetheratome oder die der Körperatome in den Einzelaggregaten oder auch die der Einzelaggregate gegen einander, ist schwer anzugeben.

»Es liegt die Annahme nahe, dass es im Allgemeinen zuerst etwa die Aetheratome sind, welche in zitternde Bewegung gerathen; dieser würde die große Zahl Linien entsprechen, welche das reichlich schattirte Bandenspektrum geben. Bei der geringen Masse der in Erzitterung gerathenen Atome kann das einzelne Molekül während seiner Erzitterung nur wenig lebendige Kraft abgeben, es bedarf deshalb immer Schichten ziemlicher Dicke, damit das Licht wahrnehmbar wird. Auch in dicken Schichten sind es zunächst immer nur relativ wenig Moleküle, welche in diese Erzitterung gerathen. In höherer Temperatur treten die Schwingungen der Körperatome hinzu; wegen der größeren Masse der direkt in Bewegung versetzten Atome geben diese Schwingungen mehr Licht aus, deshalb können wir diese Schwingungen schon wahrnehmen, wenn die von dem Funken getroffene Molekülreihe in dieselben versetzt wird, sie würden also die Linien des Funkenspektrums geben. Erst bei den stärksten Stößen gerathen im Allgemeinen die Einzelaggregate in Schwingungen, und wenn so das ganze Molekül in allen seinen Theilen in Erschütterung geräth, entwickelt sich das continuirliche Spektrum.

Dass unter Umständen einzelne Schwingungen der zweiten und dritten Art schon mit der ersteren zusammen auftreten können, ist keineswegs ausgeschlossen. Es sind in dem Falle aber die geringen, rasch vorübergehenden Erzitterungen, welche nur scharfe Linien geben können. Eine Verbreiterung der Linien, resp. das Continuirlichwerden des Spektrums kann erst eintreten, wenn die Schwingungen nicht mehr als freie stattfinden, wenn sie bei ihrer Bewegung einen Widerstand zu überwinden haben.

»Die Spectra z. B., welche uns der Wasserstoff liefert, würden sich in folgender Weise sehr einfach und ungezwungen ableiten lassen. Durch die schwächeren Stöße würden die Körper- und Aetheratome der Moleküle in Erzitterung versetzt, welche das reichhaltig schattirte Bandenspektrum des Wasserstoffs liefern. Bei einer gewissen hohen Temperatur sind die Stöße hinreichend, um auch die Einzelaggregate im Molekül als solche in zitternde Bewegung zu versetzen. Diese Erschütterungen liefern das Linienspektrum, dessen Linien erheblich heller sind, als die des ersten Spektrums, weil es unvergleichlich größere Massen sind, welche durch diese Stöße in Bewegung versetzt werden. Während wir es auch hier zunächst, nach der Anschauung Boltzmann's, mit rasch vorübergehenden Erschütterungen zu thun haben, welche uns scharfe Linien bieten, gehen bei noch höheren Temperaturen infolge der immer stärker werdenden Stöße diese Erschütterungen in eigentliche Schwingungen über, welche unter einem der Reibung ähnlichen Widerstande stattfinden. Der Erfolg ist die Verbreiterung der hellen Linien, die Verwandlung derselben in helle Felder, welche allmählich zu dem continuirlichen Spektrum zusammenwachsen.«

Crookes glaubt aus den elektrischen Erscheinungen auf die Existenz eines vierten Aggregatzustandes der »strahlenden Materie« schließen zu können. Bereits Faraday (1816) *) äußerte sich:

»Wenn wir uns einen Uebergang denken, ebensoweit über die Verdampfung hinaus, wie diese über dem flüssigen Zustande liegt und wenn wir den mit den fortschreitenden Uebergängen verhältnismäßig gesteigerten Betrag der Veränderung in Betracht ziehen, so werden wir vielleicht, sofern wir uns überhaupt eine Vorstellung bilden können, nicht weit von der strahlenden Materie treffen; und wie bei der vorigen Umwandlung manche Eigenschaften verloren gingen, so würden hier wohl noch viel mehr verschwinden.«

Ein solcher Zustand der Materie sollte nun beim Durchgang der Entladungen durch äußerst verdünnte Gase auftreten, doch ist diese

*) William Crookes, Strahlende Materie, deutsch von H. Gretschel, Leipzig, Quandt u. Händel, pag. 1.

Hypothese zu wenig durch Experimente begründet und vermag außerdem die Entladungsphänomene nicht zu erklären.

Werfen wir nochmals einen Rückblick auf unsere Zusammenstellung von Hypothesen, so ist der Eindruck ein sehr wenig befriedigender. Wir sind ausgegangen von der Annahme, es sei dem Menschen möglich, die Naturerscheinungen zu begreifen, d. h. sie als Wirkungen von Individuen seiner eigenen Art durch Kräfte, wie seine eigene Muskelkraft, hervorgerufen zu denken. Manche Erscheinungen lassen sich nun durch die Existenz solcher Individuen (Atome) ziemlich befriedigend erklären. Bezüglich der Größe derselben ist an sich, d. h. ohne Rücksicht auf die experimentell gefundenen quantitativen Verhältnisse, ein ziemlich großer Spielraum gegeben, ebenso wie wir unser eigenes Ich über einen mehr oder minder großen Raum expandirt oder auf ein Minimum, selbst auf den Körper einer Fliege oder eines Infusoriums concentrirt denken können. Die äußerste Grenze nach dieser Hinsicht bildet der mathematische Punkt, wie denn vielfach wirklich die Atome als solche aufgefasst wurden. Eine große Schwierigkeit bereitet aber das Verständnis der gegenseitigen Einwirkung der Atome aufeinander. Wir selbst sind immer nur durch Berührung im Stande, Kraftwirkungen auszuüben, deshalb ist es uns vollkommen unbegreiflich, dass Atome durch leere Räume hindurch in die Ferne hin sollten Kräfte ausüben können. Nur die Hypothese, dass die Atome sich in lebhafter Bewegung befinden und nur beim Zusammenstoßen aufeinander wirken, vermag einigermaßen diese Schwierigkeit zu beseitigen, doch ist sie unzureichend zu einer vollen Erklärung, und die andere Hypothese, welche den ganzen Raum continuirlich mit Flüssigkeit erfüllt denkt, befriedigt ebenso wenig, denn wir müssen diese Flüssigkeit wieder aus Individuen (Atomen) zusammengesetzt denken, um ihr Verhalten zu begreifen und kommen also auch damit nicht um einen Schritt weiter.

Man hat auch in Erwägung gezogen, ob nicht vielleicht alles Schein sei und Materie überhaupt nicht existire. Hiergegen ist einzuwenden, dass alle Thatsachen ohne Ausnahme das fundamentale Gesetz der Erhaltung der Materie bestätigen. Der Begriff des Seins andererseits entspringt der Empfindung unserer eigenen Unveränderlichkeit. Wir können unseren Körper in die verschiedensten Stellungen bringen, unsere Glieder in der mannigfaltigsten Weise strecken und biegen und doch bleibt unser Ich dabei ungeändert, ja selbst durch die Periode des Schlafes bleibt es in latenter Form erhalten. Deshalb betrachten wir auch die Materie als etwas, was existirt, wie wir selbst. Größere Schwierigkeiten bietet die Auffassung der Existenz der Energie, für welche ebenfalls das Gesetz der Erhaltung gilt. Man kann zwar meist angeben, wo sich die Energie befindet, doch nicht immer. In einen

ausgegrabenen Brunnen können wir auch andere als die ausgegrabene Erde hineinstürzen lassen, obschon wir diese als den Sitz der potentiellen Energie betrachten möchten u. s. w.

Fast könnte man nach alledem schließen, dass dem Menschen ein Begreifen der Naturerscheinungen, wenigstens bis zu einer gewissen Grenze, für immer versagt sein wird und dass das Aufstellen und Verfolgen dahin gerichteter Annahmen und Theorien eine thörichte und nutzlose Arbeit sei. Die Erfahrung zeigt indess in letzterer Hinsicht das Gegentheil, denn gerade durch die äußerste Anstrengung der geistigen Kräfte zur experimentellen Beweisführung der Zulässigkeit und Richtigkeit solcher Hypothesen sind zahllose schöne Untersuchungen angeregt und weitaus die Mehrzahl der herrlichen und nützlichen Kenntnisse thatsächlicher Verhältnisse gewonnen worden, welche den eigentlichen und wahren Inhalt der Wissenschaft ausmachen, die ja nichts anderes sein will, als eine Zusammenstellung alles dessen, was man wirklich weiß.

2. Organismen.

a) Die organischen Formen.

Der Auffassung der Naturerscheinungen als Wirkungen eines molekularen Mechanismus hat sich stets eine bis jetzt unüberwundene Schwierigkeit in dem Faktum der Existenz von Organismen entgegengestellt. Nothwendig muss deshalb eine Zusammenstellung von Molekulartheorien, wie sie im vorigen Kapitel gegeben ist, noch ergänzt werden durch eine Zusammenstellung der fundamentalen Thatsachen der Biologie nebst einer Erörterung, in wie weit allenfalls dieselben mit der Annahme von Molekülen verträglich erscheinen, in wie weit sie sich einfach auf Gesetze der anorganischen Natur reduciren lassen und wo die eigentlichen prinzipiellen Schwierigkeiten liegen.

Es sei hierbei als bekannt vorausgesetzt, dass die Organismen aus Zellen*) aufgebaut sind, welche zwar unter sich große Differenzen, sowohl nach Form, wie auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung ihrer Bestandtheile aufweisen, nichtsdestoweniger aber nach einem all-

*) Zuerst hat sich Robert Hooke (1667) mit der Einrichtung und der Lebensthätigkeit der organischen Zelle beschäftigt. Nach ihm sehr viele andere Forscher, unter denen hier nur Schleiden, Schwann, Max Schultze und Straßburger genannt werden sollen. Neuere Literatur: Altmann, Studien über die Zelle. Leipzig 1886; Darapsky, Geschichte der Zellentheorie. Inaug.-Diss. Würzburg 1880; Reinke, Bot. Zeitg. 1875, 425; Zimmermann, Die Morphologie und Physiologie der Pflanzenzelle. Breslau, Trewendt, 1887.

gemeinen Schema eingerichtet sind und sich, relativ wenige Ausnahmefälle abgerechnet, zergliedern lassen in Zellhaut, Protoplasma und Zellsaft und Zellkern. Zu den auffallendsten Lebensthätigkeiten der Zelle gehören die den verschiedensten Zwecken (Ernährung, Fortbewegung etc.) dienenden Bewegungserscheinungen des Protoplasmas, die Zelltheilung und Befruchtung. Wir werden deshalb zunächst kurz diese einzelnen Gegenstände betrachten, wobei bezüglich näherer Details auf die Lehrbücher der Physiologie*) verwiesen werden muss.

Die äußere Form eines Organismus wird bedingt durch das Gerüst der mehr oder minder steifen Wandungen der einzelnen Zellen. Da gerade die äußere Form dasjenige Merkmal ist, wodurch sich die verschiedenen Organismen in erster Linie unterscheiden, so ist naturgemäß, dass man in älteren Zeiten gerade dieses starre Skelett als das Wesentlichste betrachtete. Erst die neueren Forschungen führten dahin, das Skelett als etwas Nebensächliches zu betrachten, als ein Ausscheidungsprodukt, das wohl dem eigentlichen Organismus als Stütze dient und in mancher Beziehung große Dienste leistet, aber doch eigentlich nicht dazu gehört und als todte Masse zu betrachten ist.

Immerhin wird diese Ansicht nicht ganz allgemein getheilt, wie folgende Aeußerung von Wiesner**) zeigt:

»Die Zellwand repräsentirt, wenigstens so lange sie wächst, ein lebendes Glied der Zelle, was besonders dadurch anschaulich wird, dass es Zellen giebt, welche den größten Theil ihres Protoplasma inmitten der Zellhaut führen.

»Durch diese Auffassung über die Natur der Zellhaut fällt selbstverständlich jene strenge Grenze zwischen Protoplasma und Zellhaut, welche man bisher zu ziehen gewohnt war.«



Fig. 549.

Die nachstehenden Figuren geben Durchschnitte durch verschiedenartige Zellmembranen***) nebst Intercellularsubstanz und Cuticula, die ebenfalls hierher gehören.

Fig. 549 zeigt einen Durchschnitt des Endosperms von Ceratonia siliqua. *a* ist der körnige Zellinhalt, *b* die feste Wandschicht um diesen,

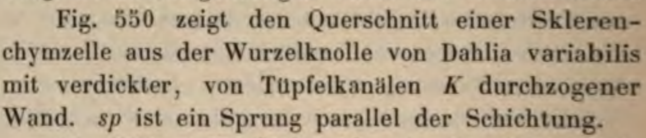
*) Insbesondere Sachs, Pflanzenphysiologie. Leipzig, W. Engelmann, 1882.

) Wien. Ak. Ber. **18, I, 1886, 18.

***) Näheres über die Zellmembran siehe: Abraham, Prinsgh. Journ. **16**, 599; Dippel, Abh. d. Senkenberg'schen nat. Ges. **10**, 181; **11**, 125; Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie. **1**, 210; Abh. d. naturf. Ges. zu Halle. 1868, **10**, 55; v. Ebner,

c die stark quellungsfähige, dabei einen Schleim bildende Intercellularsubstanz.

Aehnlich sind manche thierische Gewebe, Knorpel, Glaskörper des Auges etc., bei welchen die eigentlichen Zellen im Vergleich zu der gallertigen Masse fast verschwinden.



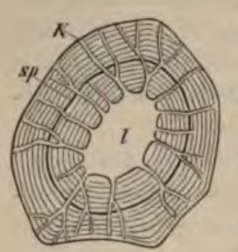


Fig. 550.

Fig. 550 zeigt den Querschnitt einer Sklerenchymzelle aus der Wurzelknolle von Dahlia variabilis mit verdickter, von Tüpfelkanälen *K* durchzogener Wand. *sp* ist ein Sprung parallel der Schichtung.

Fig. 551 stellt die Epidermis des Blattmittelnerven von Ilex aquifolium im Querschnitt dar. *ab* ist die sehr dicke Cuticula mit ihren Fortsätzen *b'*, *c* die Wand der Epidermiszellen.

Fig. 552 giebt einen Durchschnitt der Epidermis und der darunter liegenden Gewebeschichten des Knotens eines Halmes von Saccharum officinosum, auf dessen Oberfläche sich Wachs ausgeschieden hat.



Fig. 551.

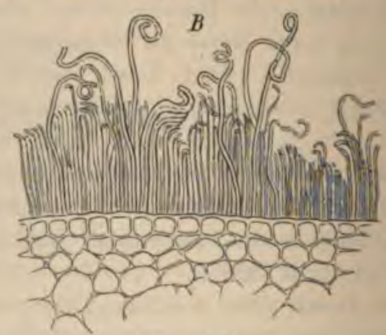


Fig. 552.

Wenn man diese Figuren überblickt, so wird man in mancher Beziehung an anorganische Bildungen erinnert, an successive ausgeschiedene Niederschlagsschichten und an Efflorescenzgebilde. Jedenfalls bietet die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Zellformen der Erklärung keine unüberwindlichen Schwierigkeiten, denn auch der Formenreichthum der anorganischen Gebilde ist sehr groß und lässt sich durch Herstellung complicirter Bedingungen ins Endlose steigern.

Untersuchungen über die Anisotropie organischer Substanzen. Leipzig 1882; N. J. C. Müller, Prinsgh. Journ. **17**, 1; **14**, 232; Ber. d. bot. Ges. 1883, p. 77; v. Nägeli, Mitth. d. bayr. Ak. 1862, 290; 1864, **1**, 282; 1864, **2**, 114; Zimmermann, Ber. d. bot. Ges. 1883, 533 u. 1884; Schwendener, Monatsb. d. Berl. Ak. 1880, 408; Traube, Bot. Zeitg. 1875, 56. Ueber Kieselsäureablagerungen: Rosanoff, Bot. Zeitg. 1872, 749. Wachsthum: v. Mohl, Kieselskelette. Bot. Zeitg. 1861, 209 u. 305. Wachsüberzüge: De Bary, Bot. Zeitg. 1871, 129, 566; Wiesner, Bot. Zeitg. 1871, 769; 1876, 225.

Nägeli, welcher die Zellmembranen als Niederschlagsmembranen, bestehend aus einem porösen Netzwerk kleinster Kryställchen (Micellen, Tagmen) betrachtet, nimmt an, dass sie durch Intussusception wachsen, d. h. so, dass in den Poren des Netzwerks neue Substanz sich niederschlägt, welche die Poren erweitert, worauf abermals neuer Niederschlag erfolgt u. s. w., wie dies schon in Bd. I. Seite 520 angedeutet wurde. Um das Erweitern der Poren zu verstehen, kann man etwa an die von Trichiten und Efflorescenzgebilden ausgeübten Kraftwirkungen oder an osmotischen Druck denken.

Nach den Messungen von Pfeffer*) kann die Turgorkraft, d. h. der osmotische Druck, in Zellen bis zu 7 Atmosphären ansteigen; de Vries**) fand 3—6½ Atmosphären; Ambronn***) 9—12 Atmosphären; Westermaier†) 3—4 Atmosphären; Wieler††) 13—21 Atmosphären.

Durch den osmotischen Druck wird die Zellmembran in elastische Spannung versetzt, welche in Folge der Einlagerung neuer Substanz in die Poren erhalten bleibt, wie auch daraus zu erkennen ist, dass dieselbe, namentlich bei älteren Zellen, stets Polarisationserscheinungen entsprechend einem tangentialen Zuge zeigt.

Ambronn†††) machte ferner die interessante Beobachtung, dass Pflanzenmembranen u. dergl., welche künstlich durch Adsorption von Farbstoffen gefärbt werden, dichroitisch sind. Ganz besonders auffallend zeigte sich diese Erscheinung beim Färben mit Chlorzinkjodlösung. Bei der einen Stellung des Präparates (Fasern aus Spiralgefäßen) erscheint dasselbe fast farblos, in der anderen ganz schwarz, fast ebenso wie sehr dünne Jodkrystalle oder Krystalle von Herapathit (schwefelsaures Jodchinin).

Vielleicht kann man sich dies so erklären, dass die Poren in der Zellmembran sich in Folge der Zugspannung in die Länge ziehen und nun gerade diejenigen Jodkryställchen sich besonders gut entwickeln können, deren Hauptwachsthumsrichtung mit der Längsrichtung dieser Hohlräume übereinstimmt.

Für die Porosität der Zellwand spricht der Umstand, dass sie nicht nur für verschiedenartige Salz- und Farblösungen, sondern auch nach Behandlung mit Alkohol auch für ätherische Oele, selbst für Canadabalsam durchgängig ist. Es wäre allerdings denkbar, dass durch die

---

*) Physiologische Untersuchungen. Leipzig 1873, und: Die periodischen Bewegungen der Blattorgane. Leipzig 1875.

**) Untersuchungen über die mechanischen Ursachen der Zellstreckung.

***) Pringsheim's Jahrb. **12.**

†) Ber. d. bot. Ges. 1883, 371.

††) Pringsheim's Jahrb. **18,** 70.

†††) Wiedem. Ann. **34,** 340, 1888 und Ber. d. bot. Ges. **6,** 226, 1888.

Entwässerung mittelst Alkohol Inhomogenität erst erzeugt wurde, ähnlich wie sich ein homogener wasserhaltiger Krystall dabei in ein Aggregat wasserfreier Kryställchen verwandelt.

Lange Zeit wurde diese von Nägeli ausgebildete Theorie des Wachsthums durch Intussusception allgemein angenommen. In neuerer Zeit erhoben zuerst Dippel, Sanio und Schmitz dagegen Einspruch, insbesondere aber Straßburger*) (1882). Die beiden Letztgenannten zeigten, dass die Schichtung der Membranen nicht immer auf einem Wechsel dünnerer und dichterer Schichten beruht und dass jede neu sich anlagernde Schicht durch Umwandlung der der Zellwand anlagernden Protoplasmaschicht entsteht. Hat die Verdickung, wie bei manchen Gefäßen etc. eine eigenthümliche z. B. schraubenförmige Form, so zeigen sich ähnliche Figuren schon zuvor in dem Protoplasma, indem an den Stellen, wo die Anlagerung stattfindet, die Körnchen (Mikrosomen) des Protoplasmas fehlen, also wahrscheinlich für die Bildung der Verdickung verbraucht werden, ähnlich wie eine Bildung von Höfen um wachsende Krystalle (vgl. Bd. I. pag. 729) stattfindet.

Höchst interessant sind die neueren Beobachtungen von Noll**), durch welche das Wachsthum durch Apposition direkt bewiesen wurde. Gewisse Meeresalgen wurden zuerst in verdünnte Lösung von Ferrocyankalium, dann in verdünnte Eisenchloridlösung gebracht. Durch den eintretenden Niederschlag von Berlinerblau wurden die Zellhäute durch ihre ganze Masse hindurch blau gefärbt, ohne dass dadurch die Entwicklungsfähigkeit der Zellen beeinträchtigt worden wäre. Durch Zersetzung des Berlinerblaus verlor sich zwar die Farbe allmählich wieder, konnte aber jederzeit von neuem durch abermaliges Eintauchen der Pflanzen in angesäuerte Ferrocyankaliumlösung hervorgerufen werden. Erfolgt nun das Wachsthum durch Intussusception, so musste ein Querschnitt durch die weiter entwickelten Zellmembranen dieselben überall gleichförmig blau, wenn auch weniger intensiv als anfänglich zeigen. Erfolgt aber das Wachsthum durch Apposition, so muss sich auf der blauen Schicht eine neu aufgelagerte farblose zeigen. In der That wurde gefunden, dass stets die Verdickung durch eine auf der inneren Seite der Zellwand sich auflagernde farblose Schicht erfolgt.

Ganz entschieden Appositionsgebilde sind die von manchen Zellen gebildeten Kalk- oder Kieselpanzer, zu welchen z. B. die zierlichen, fast an krystallinische Gebilde erinnernden Kieselskelette thierischer Schwämme, Knochensubstanz, Zahnschmelz, Diatomeenschalen etc. gehören.

Fig. 553 zeigt in der Mitte einen Knoten-Achtflächner eines fossilen

---

*) Ueber den Bau und das Wachsthum der Zellhäute. Jena 1882.

**) Habilitationsschrift. Würzburg 1887.

Ventriculiten und ringsherum Kieselsterne lebender Hexactinelliden (vergrößert).

Nach v. Ebner*) sind die sogenannten Biokrystalle die Kalkskelette von Foraminiferen etc., wie durch Aetzfiguren und optische Untersuchung nachgewiesen werden kann, einheitliche Krystalle, welche nur deshalb



Fig. 553.

nicht regelmäßige Form annehmen können, weil ihnen durch die lebende Substanz das Material an verschiedenen Stellen der Oberfläche in verschiedenem Maße zugeführt wird.

Einen Uebergang zwischen rein anorganischen Ausscheidungen und

*) Wien. Ak. Ber. 1887, I, 95, 55.

Cellulosebildungen stellt der in Fig. 554 wiedergegebene Cystolith dar, ein aus Cellulose und oxalsaurem Kalk bestehendes traubenartiges Gebilde in einer Zelle des Hypoderms *h* der Blattoberseite von Ficus elastica (*e* die Epidermis, *ch* das chlorophyllhaltige Blattgewebe).

b) Das Protoplasma und seine Bewegung.

Nachdem man die Zellmembran als eine todte Ausscheidung aus dem eigentlichen Organismus erkannt hatte, sah man das, was nach dem Skelett die Hauptmasse ausmacht, das schleimige, häufig in eigenthümlicher Bewegung befindliche Protoplasma als den eigentlichen Träger des Lebens an. Dasselbe zeigt sich schon bei sehr oberflächlicher Betrachtung als durchaus unhomogen, indem es eine Menge kleiner Körnchen (Mikrosomen), größerer Körner (z. B. Chlorophyll, Stärke), Krystalloide und Krystalle, sowie auch Tröpfchen öliger und wässriger Flüssigkeiten enthält, von welchen die letzten, die oft einen Hauptheil des Zellinhaltes ausmachen, als Zellsaft bezeichnet werden, während die Höhlungen im Protoplasma, welche sie ausfüllen, Vacuolen heißen.

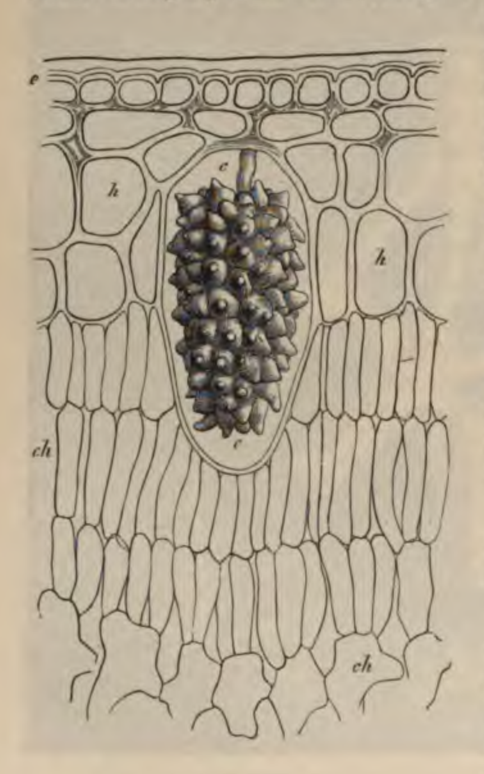


Fig. 554.

Das eigentliche reine Plasma wird in neuerer Zeit gewöhnlich als Cytoplasma bezeichnet.

Eine erste wesentliche Frage, die uns die Betrachtung desselben aufdrängt, ist die, welchen Aggregatzustand dasselbe besitzt. Wie alle gallertartigen Körper ist es wahrscheinlich, auch abgesehen von den grobkörnigen Beimischungen, inhomogen, indess hindert dies nicht zu untersuchen, ob die Mischung als solche fest oder flüssig ist.

Nach der hier angenommenen Definition (vergl. Bd. I. Seite 241) ist ein Schleim fest, wenn er wenigstens Spuren von Verschiebungselasticität zeigt, findet man solche nicht, sondern nur innere Reibung, so handelt es sich um eine Flüssigkeit.

Die Frage wird in einfacher Weise dadurch entschieden, dass schon sehr geringe Kräfte die Oberfläche des Protoplasma deformiren können und dass Wirbelbewegungen in demselben stattfinden, welche in einer elastischen Masse nicht eintreten können, wenigstens nur in einer solchen, die Ringform besitzt oder durch genügend starke treibende Kräfte durch Aufreißen an einer Stelle in solche gebracht wird.

Am besten überzeugt man sich von der flüssigen Natur des Protoplasma, wenn man es aus einer zerrissenen Zelle ausfließen läßt.

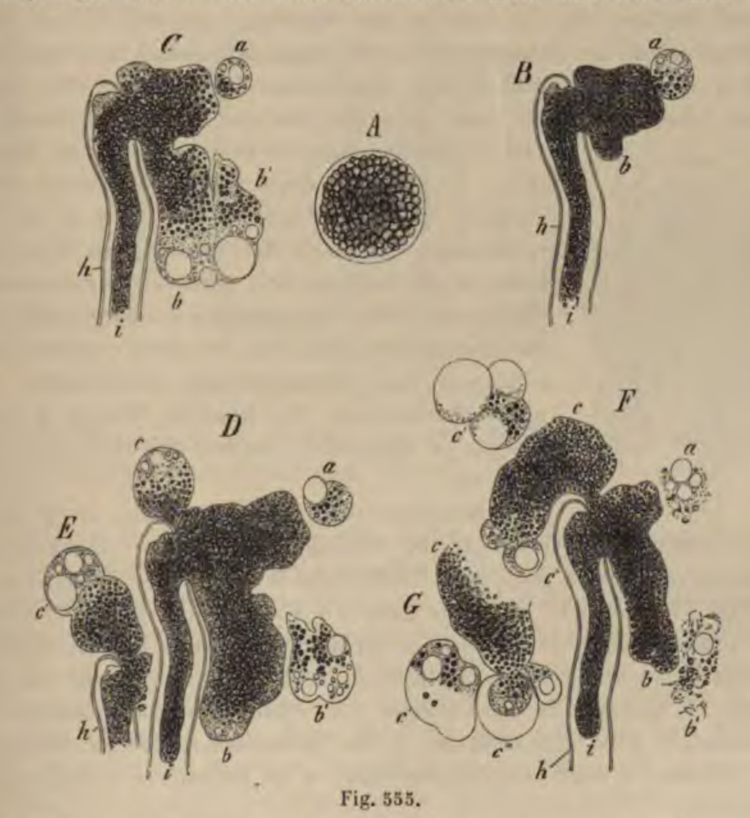


Fig. 555.

Fig. 555 zeigt Protoplasma aus einem verletzten Schlauch von Vaucheria terrestris langsam in Wasser austretend, in verschiedenen aufeinander folgenden Zuständen, in Zwischenräumen von etwa 5 Minuten. *h* ist die Zellhaut des zerrissenen Schlauches; *i* der noch im Schlauch befindliche Theil des Protoplasmas; *a* in *B*, *C*, *D*, *F* eine sich abtrennende Protoplasmakugel, Vacuolen bildend, dann zerfließend (in *F*); *b* ein Zweig des Protoplasmas, der die Masse *b'* absondert, diese in *D* isolirt, in *F* zerflossen; *c* und *c'* verhält sich ähnlich; *G* zeigt die weiteren Veränderungen des Theiles *c''* in *F*. — *A* ist ein frisch ausgetretener Proto-

plasmaklumpen, sphärisch gerundet, die Chlorophyllkörner liegen sämmtlich innen, hyalines Protoplasma umhüllt das Ganze als Hautschicht. Es handelt sich in dem betrachteten Fall unzweifelhaft um lebendes Protoplasma und wir sehen, dass dasselbe durch Wirkung der Oberflächenspannung in Tropfenform gebracht wird. Diese Erkenntnis führt nun aber zu verschiedenen Schwierigkeiten. So wird man in erster Linie fragen müssen, wie ist es möglich, dass ein wässriger Schleim in Wasser Tropfenform annimmt, da doch an der Grenze zwischen Wasser und Schleim, der im Princip eine Mischung von Wasser mit festen Theilchen ist, keine nennenswerthe Oberflächenspannung bestehen kann.

Auf diese Schwierigkeit hat neuerdings Quincke (1888) hingewiesen, und es ist ihm auch gelungen, sie durch eine Hypothese, die viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, zu beseitigen. Es gelangte dazu durch die nähere Untersuchung der sog. Plasmolyse*), d. h. der Erscheinung, dass sich das Protoplasma beim Einbringen der Zelle in eine sehr verdünnte wässrige Salzlösung infolge osmotischer Wasserabgabe unter Zusammenschrumpfen der Vacuolen contrahirt und sich von den Zellwandungen zurückzieht, ohne aber abzusterben. In frisches Wasser gebracht nimmt es allmählich wieder sein früheres Volumen ein.

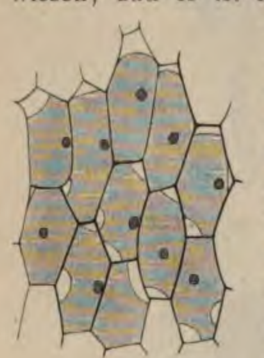


Fig. 556.

Beispielsweise zeigt Fig. 556 nach H. de Vries (1888) die Plasmolyse in lebenden Zellen der Oberhaut von Tradescantia discolor nach dem Einbringen in verdünnte Salzlösung.

Fig. 557 stellt 1., ebenfalls nach de Vries, eine junge, erst halbwegs erwachsene Zelle aus dem Rindenparenchym des Blüthenstiels von Cephalaria leucantha dar. 2. Dieselbe Zelle in 4 procentiger Salpeterlösung. 3. Dieselbe in 6 procentiger, 4. dieselbe in 10 procentiger Salpeterlösung. *h* ist die Zellhaut, *p* der protoplasmatische Wandbeleg, *k* der Zellkern, *c* sind Chlorophyllkörner, *g* ist Zellsaft, *e* eingedrungene Salzlösung.

Klebs**) beobachtete, dass unter Umständen Protoplasmamassen, welche unter Ausstoßung des Zellsaftes beim Einlegen der Pflanze in verdünnter (10 proc.) Lösung von Glycose zusammengeschrumpft sind, noch lange leben bleiben, sich mit einer neuen Zellhaut umgeben und sich in gewöhnlicher Weise weiter theilen können, doch verhungern sie schließlich, indem die Körnchen im Protoplasma verschwinden.

*) Pringsheim, Untersuchungen über den Bau und die Bildung der Pflanzenzelle. Berlin 1854.

**) Vortrag bei der 59. Naturf.-Vers. 1886.

Diese Thatsache zeigt deutlich, dass durch Plasmolyse trotz der außerordentlich auffälligen Aenderungen des Volumens das Leben des Protoplasma nicht vernichtet wird. Man erklärt sich die Plasmolyse durch die Annahme, dass die Außenschicht der Haut des Protoplasma für Salzlösungen u. dergl. undurchlässig ist, wodurch eben bedingt ist, dass wohl Wasser heraus, nicht aber Salzlösung hinein diffundiren kann.

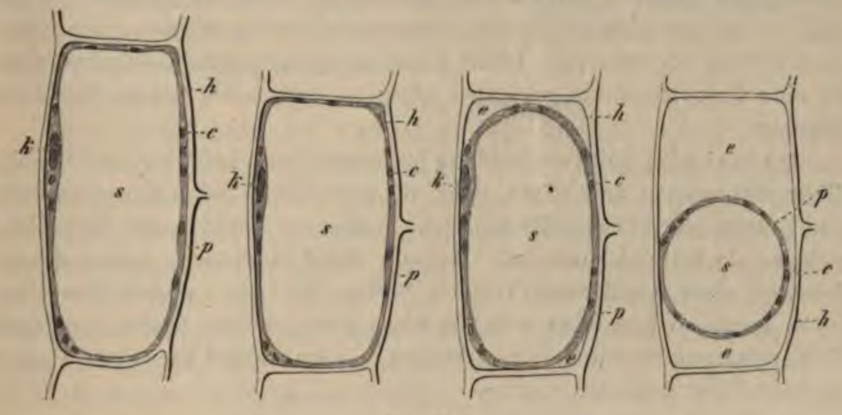


Fig. 557.

Vielfach hat man zu ermitteln gesucht, ob das Protoplasma wirklich eine Membran (Primordialschlauch Mohl*) besitze und welcher Natur diese sei.

Pfeffer unterschied sogar eine äußere und innere Membran, nach de Vries sollte sie ein sehr elastisches Häutchen sein.

Einige Farbstoffe können, wie schon in Bd. I. Seite 572 erwähnt, wenigstens bis zu gewissem Maße durch den Plasmaschlauch hindurchdringen. H. de Vries**) beobachtete nun bei Färbung von Zellen mit salpeterhaltiger Eosinlösung, dass die Vacuolen zunächst ungefärbt bleiben, was darauf hinweist, daß diese ebenfalls von einer für den Farbstoff wenig durchlässigen Membran umgeben sind. Erst nach einiger Zeit, vielleicht erst nachdem die Wand durch die Lösung zerstört ist, nehmen auch sie Farbe an. Eine nähere Untersuchung der hypothetischen Vacuolenwand ergab, dass sie ähnliches Verhalten zeigt, wie das hyaline der Zellwandung anliegende Protoplasma, und sich auch wie dieses theilen kann, anstatt wie jenes Cellulose, d. h. die Zellenmembran, scheidet aber die Vacuolenhaut den in der Vacuole enthaltenen Saft aus.

*) Siehe auch v. Nägeli, Pflanzenphys. Unters. v. Nägeli u. Cramer. Heft I, p. 1; Reinke, Unters. aus d. bot. Laborat. d. Univ. Göttingen. **2**, 1, 79; **3**, 1; Straßburger, Jenaer Zeitschr. f. Naturw. N. F. **3**, 395, 1876.

) Pringsheim's Jahrb. **16, 465, 1885 und Bot. Ztg. 1886, Nr. 1—4.

Es ist auch zu vergleichen dem Stärke bildenden Protoplasma, welches Chlorophyllkörner und ähnliche Körperchen bildet. Die Vacuolen können sich unter Umständen zu einer vereinigen, so namentlich wie Ch. Darwin entdeckte, in Folge mechanischer und chemischer Reize bei den Zellen der Drüsenhaare von Drosera rotundifolia. Bei Fütterung mit Eiweiß werden, wie de Vries*) beobachtete, die Protoplasmaströmungen sehr lebhaft, die Vacuolen theilen sich und werden vom Protoplasma mit bewegt, wobei sie sich gleichzeitig, vermuthlich unter Abgabe einer wässrigen Lösung contrahiren. Diese Erscheinungen sprechen offenbar nicht für eine feste Membran, wogegen übrigens auch noch andere Umstände sprechen.

Quincke**) ließ verschiedene Lösungen (Harz, Leim etc.) auf Quecksilber eintrocknen und zeigte, dass die zurückbleibenden Häutchen stets eine Faltung der Flüssigkeitsoberfläche bedingen, selbst wenn ihre Dicke geringer als 0,000045 mm ist. Da nun das Protoplasma, sowie dessen Vacuolen stets kugelrunde Tropfen bilden, so kann es nicht von einer festen Membran umspannt sein, da diese Falten bilden müßte und auch die Vereinigung zweier Protoplasmamassen oder zweier Vacuolen zu einer einzigen nicht gestatten würde.

Quincke selbst bemerkt:

»Man muss aus diesen Erscheinungen mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften fester und flüssiger dünner Lamellen schließen, dass der Plasmaschlauch aus einer sehr dünnen flüssigen Membran besteht, welche den schleimigen und wässrigen Inhalt der Zelle in einer geschlossenen Oberfläche umhüllt, ähnlich wie bei einer Seifenblase die Luft von einer dünnen Haut aus flüssigem Seifenwasser eingeschlossen ist.

»Die Substanz dieser Membran muss eine Flüssigkeit sein, welche in Wasser Tropfen bildet. Da von allen bekannten Stoffen der organischen Natur nur Oele diese Eigenthümlichkeit zeigen, so muss der Plasmaschlauch aus fettem Oel oder flüssigem Fett bestehen.

»Die Dicke dieser Oelschicht kann so gering sein, kleiner als 0,0001 mm, dass man sie mikroskopisch nicht mehr wahrnehmen kann.«

Damit erscheint die eine der erwähnten Schwierigkeiten beseitigt.

Eine zweite Schwierigkeit liegt darin, dass das Protoplasma zwar flüssigen Aggregatzustand besitzen, aber nichtsdestoweniger der eigentliche Träger des Lebens sein soll.

Es ist eine Sache, die wohl keiner weitläufigen Erörterung bedarf, dass alles Leben an den festen Aggregatzustand gebunden ist. Alle

*) Bot. Ztg. 1886, Nr. 1.

) Berl. Ak. Ber. **34, 789 u. 791, 1888.

Reize und Tastempfindungen kommen schließlich auf elastische Spannungen hinaus, welche in einer Flüssigkeit unmöglich sind. Ein lebender Flüssigkeitstropfen könnte nicht einmal, selbst wenn man die Möglichkeit von Reizen zugeben will, eine Vorstellung davon gewinnen, wo in seiner Masse der Reiz eingetreten ist, denn alles ist beweglich. Selbst unsere Gedankenarbeit*) wäre unmöglich, könnten nicht die dabei thätigen Gehirnorgane eine feste Stütze finden, gegen welche sie sich bei ihrer Arbeit anstemmen können — man entschuldige den drastischen Ausdruck!

J. Bernstein**) äußert sich folgendermaßen:

»Eine jede chemische Verbindung im flüssigen Aggregatzustande besteht aus Molekülen, welche nach den drei Coordinaten des Raumes hin mit gleicher Intensität wirken. Es ist aus diesem Grunde absolut undenkbar, dass eine so beschaffene Substanz eine andere Form annehme, als eine solche, welche durch Cohäsion oder Schwere hervorgebracht wird. Erst wenn eine Substanz, in den festen Zustand übergehend, Krystallform annimmt, findet durch innere Kräfte eine Orientirung der Moleküle nach den drei Ordinaten des Raumes statt. Diese in der todten Natur wirkende formbildende Ursache, die Krystallisation, welche man von jeher als eine Vorstufe des organischen Bildungstriebes angesehen, ist aber auf andere als chemische Kräfte zurückzuführen.«

Noll***) macht darauf aufmerksam, dass bei manchen Meeresalgen, welche nur eine einzige Zelle darstellen, aber nichtsdestoweniger wurzel- und blattartige Organe zeigen, die Ausbildung der letzteren unmöglich durch das gewöhnliche körnige Protoplasma bedingt sein kann, da dieses sich in fortwährender Strömung durch alle Organe befindet, also überhaupt keinen festen Punkt darbietet, welcher zur Ausbildung eines Organs Veranlassung sein könnte. Abgesehen von der als todte Masse zu betrachtenden Zellhaut ist in der Zelle nur das unmittelbar der Wandung anliegende hyaline Protoplasma fest. Dieses also muss nach seiner Ansicht der eigentliche Sitz der Reizbarkeit der Organe gegenüber der Außenwelt sein, durch welche der Anlass zur differenten Ausbildung der einzelnen Oberflächentheile gegeben wird.

Indess auch diese Annahme dürfte die vorhandene Schwierigkeit nicht beseitigen. Die Erscheinung, dass eine Zelle (insbesondere Eizellen) zeitweise überhaupt keine feste Membran besitzen und doch später zu ganz gesetzmäßig gestalteten Formen auswachsen, lässt erkennen, dass dem wandständigen (ohnedies von einer flüssigen Oelschicht umgebenen) Protoplasma eine solche Rolle nicht zukommt und namentlich,

*) Man denke z. B. an Ampère's Schwimmregel. **) Naturf. 1880, **13**, 389.

***) Vortrag a. d. 60. Naturf.-Vers. in Wiesbaden 1887 und Naturw. Rundschau 1888, 41.

dass sein Aggregatzustand nicht fest, sondern ebenfalls flüssig ist, so dass eine Vermittlung von Reizen nicht möglich erscheint, wenigstens nicht durch elastische Spannung.

Giebt man nun zu, dass die Annahme, das Protoplasma sei der eigentliche Träger der Lebenserscheinungen, unverträglich mit der Thatsache des flüssigen Aggregatzustandes ist, so bleibt nur eine letzte Annahme übrig: der wahre Träger des Lebens muss der Zellkern sein, das Protoplasma selbst ist keine lebende Substanz.

Der Hauptgrund, aus welchem man das Protoplasma als lebende Substanz betrachtete, beruht in den eigenthümlichen, scheinbar willkürlichen Bewegungserscheinungen, welche dasselbe zeigt, unter welchen als verbreiteste in erster Linie die sogenannte Cirkulation zu nennen wäre. In Fig. 558 ist versucht, dieselbe darzustellen, wobei man die Masse längs der Peripherie der Zelle im einen oder anderen Sinne umlaufend denken muss und ebenso um die einzelnen Vacuolen *).

Fig. 558.

Die Figur stellt einen optischen Längsschnitt der mittleren Zelle eines Kürbishaares (vom Kelch einer jungen Blüthenknospe) dar. Zu bemerken ist, dass die Umrisse der Zellhaut der Deutlichkeit halber vereinfacht, und die Mikrosomen zu grob gezeichnet sind. Der centrale Klumpen enthält den Zellkern. Die Proto-

*) Näheres über das Protoplasma siehe bei Berthold, Studien über Protoplasmamechanik. Leipzig 1886; Göppert und Cohn, Bot. Zeitung. 1849, 665;

plasmaströmchen führen Chlorophyllkörner, an einer Stelle auch einen Krystall mit sich fort.

Bereits in Bd. I. Seite 274 wurde darauf hingewiesen, dass diese Protoplasmaströmungen sehr viel Aehnlichkeit mit Contaktbewegungen zeigen und wohl auf solche zurückzuführen sind. In der bereits citirten Arbeit führt Quincke (1888) diesen Gedanken weiter aus und betrachtet als Ursache der Contaktbewegung die Ausbreitung einer seifenartigen, im Protoplasma gelösten Substanz auf der dasselbe umhüllenden Oelschicht. Seine eigenen Worte sind:

»Die Protoplasmabewegung hat ihren Grund in der periodischen Ausbreitung von Eiweißseife an der inneren Oberfläche der Oelhaut, die den Plasmaschlauch bildet.

»Das in der Hautschicht der schleimigen Plasmamassen enthaltene Eiweiß muss unter Einwirkung des absorbirten Sauerstoffs mit dem Oel des Plasmaschlauches in der oben (Bd. I. Seite 522) geschilderten Weise Eiweißseife bilden, die sich an der gemeinsamen Grenze von Oel und wässriger Flüssigkeit ausbreitet. Durch die Ausbreitung werden Theilchen aus dem Innern des Oels und der wässrigen Flüssigkeit an die gemeinsame Grenzfläche gezogen. Es kommen frische Massen Oel und Eiweiß in Berührung, aus denen sich wieder nach einiger Zeit Eiweißseife bildet, auflöst und ausbreitet.

»Die Ausbreitung erfolgt mit größerer Energie nach der Seite der gemeinsamen Grenzfläche, welche die größere Beweglichkeit hat und welche am wenigsten durch Eiweißseife von der vorhergehenden Ausbreitung verunreinigt ist. Die periodische Verschiebung regelt sich also so, dass eine einseitige Verschiebung der schleimigen Plasmamassen an der Grenze von Oel und wässriger Flüssigkeit auftritt, wie ich es auch bei der Ausbreitung von Eiweiß an der Grenze von Oel und Wasser künstlich habe hervorrufen können.

»Es stellt sich also auf der ganzen geschlossenen Oberfläche eine scheinbar continuirliche, in Wirklichkeit stoßweise auftretende Verschiebung der schleimigen Protoplasmamassen her in einer geschlossenen Bahn an der inneren Oberfläche des Plasmaschlauches, die Rotationsbewegung des Plasmas.

»Wird ein Theil der gebildeten und ausgebreiteten Eiweißseife in der umgebenden Flüssigkeit aufgelöst, so begünstigt dies die periodische Ausbreitung.

»Die Energie der Ausbreitung und die Größe der Verschiebung bei jeder einzelnen Ausbreitung hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der

v. Hanstein, Das Protoplasma als Träger der pflanzlichen und thierischen Lebensverrichtungen. Heidelberg 1888; Loew, Bot. Zeitung. 1884, 113; Loew und Bokorny, Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. München 1882.

die Eiweißseife sich bildet, auflöst und ausbreitet, also auch von der Zähigkeit des Oels und der schleimigen Plasmamassen, die durch die Ausbreitung nach der Grenzfläche oder der festen Zellwand hingezogen werden.

»Bei zu hoher und zu niedriger Temperatur muss die Plasmabewegung ausbleiben, wie man es in der That beobachtet hat*).

»Die Plasmamassen können bald rechts, bald links herum an der Oberfläche des Plasmaschlauches verschoben werden, je nachdem zufällig die ersten Verschiebungen ausfielen.

»Die schleimigen Plasmamassen ziehen die festen Körnchen, Stärke, Chlorophyll u. s. w. mechanisch mit sich fort, welche aber hinter den schleimigen Plasmamassen selbst zurückbleiben. Die leicht bewegliche Flüssigkeit im Innern der Zelle wird unbedeutend oder gar nicht mitgerissen. Dadurch erklärt sich die Anordnung der verschiedenen Schichten, die man in dem wandständigen Protoplasma unterschieden hat.

»Die von zwei Flüssigkeiten absorbirte Luft scheidet sich immer an der gemeinsamen Grenze ab, wenn man zwei Flüssigkeiten mit einander in Berührung bringt, wie ich schon früher nachgewiesen habe**). Der in Oel und Eiweiß absorbirte Sauerstoff wird also, wenn durch die Ausbreitung frische Mengen von Oel und Eiweiß mit einander in Berührung kommen, sich an der Grenzfläche abscheiden und hier die Bildung der Eiweißseife begünstigen. Fehlt der Sauerstoff, so hört die Bildung der Eiweißseife und die Ausbreitung auf, die Protoplasmabewegung stockt, wie Hr. Kühne***) in der That nachgewiesen hat.

»Eine Reihe anderer, mehr nebensächlicher Erscheinungen ist mit dieser Theorie der Protoplasmabewegung in voller Uebereinstimmung, wie die plötzlichen Verschiebungen des von der Zellhaut losgelösten Plasmaschlauches nach einem oder dem anderen Ende der länglichen Zelle, indem der capillare Druck der kugelförmigen Endflächen durch Ausbreitung geändert wird; die Bildung neuer kleiner Vacuolen an der Stelle, wo der Plasmaschlauch beim Aufquellen reißt; die Winkel von 120°, unter denen die Grenzflächen zweier benachbarter Vacuolen sich schneiden; die stoßweise Bewegung des körnchenführenden Zellinhalts nach dem Platzen eines Plasmaschlauches durch periodische Ausbreitung an Stellen des Plasmaschlauches, die noch an der Zellwand haften; dass der Plasmaschlauch für bestimmte chemische Verbindungen wie Säuren leicht durchgängig ist, während er Salpeter, Kochsalz, Zucker nicht durch-

*) J. Sachs, Flora 1864, p. 65—68; W. Kühne, Protoplasma. 1864, p. 100—103.

) Pogg. Ann. **139, 19, 1870. Vergl. auch Bd. II. Seite 115.

***) W. Kühne, Protoplasma. 1864, p. 105.

lässt*); dass Induktionsschläge, welche mit Wasser gefüllte Oelblasen nach meiner Erfahrung zum Platzen bringen, auch die Protoplasmabewegung zerstören**).

»Ich habe ferner gefunden, dass von fetten Oelen umgebenes festes Eiweiß Wasser aufnimmt und flüssig wird, wenn das Oel mit Wasser in Berührung gebracht wird; dass dabei Bewegungen wahrzunehmen sind, die von periodischer Ausbreitung herrühren und der Protoplasmabewegung sehr ähnlich sind; dass endlich mit Salzlösung gefüllte Oelblasen in Wasser ihr Volumen vergrößern und mit Wasser gefüllte Oelblasen in Salzlösung ihr Volumen verkleinern.

»Eine wesentliche Rolle bei der Protoplasmabewegung spielt ferner das feste Eiweiß, welches entsteht, sobald eiweißhaltige Flüssigkeit mit Sauerstoff in Berührung kommt.

»Lässt man filtrirtes Hühnereiweiß in einem hohlen Glasfaden hin- und herlaufen, so bilden sich an den Enden »Schwänze« oder Luftblasen mit spitzen und faltigen, statt mit kugelförmigen Grenzflächen. Diese Erscheinung beweist das Vorhandensein dünner fester Häutchen, die sich im Wasser oder wässrigem Eiweiß wieder auflösen können. Die festen Häutchen können so dünn sein, dass sie mikroskopisch nicht mehr wahrnehmbar sind. Sie bilden sich um so eher unter sonst ähnlichen Bedingungen, je mehr festes Eiweiß die Flüssigkeit enthält, und scheinen in vielen Gebieten der Natur eine bedeutende Rolle zu spielen.

»Da die absorbirte Luft an der Grenze von Oel und wässriger Flüssigkeit, also an der inneren Oberfläche des Plasmaschlauches, abgeschieden wird, so entstehen hier aus dem Eiweiß der Hautschicht des Plasmas feste Eiweißfäden, oder feste Eiweißbänder. Diese machen die Oelschicht des Plasmaschlauches unbeweglicher und verzögern das Zerreißen der Oelhaut bei der Ausbreitung der Eiweißseife. Bei der Plasmolyse erscheint daher der von der Zellhaut losgelöste Plasmaschlauch oft runzlig. Beim Wiederaufquellen löst das zutretende Wasser diese festen Eiweißfäden, die Falten des Plasmaschlauches verschwinden und die flüssige Membran nimmt glatte Kugelgestalt an, wie es die Eigenschaften flüssiger Lamellen verlangen.

»Ab und zu werden feste mit Oel benetzte Eiweißbänder von dem Plasmaschlauch durch die Ausbreitung losgerissen und setzen sich an anderen Eiweißfäden fest. Außerdem hängt der Zellkern durch ölbekleidete feste Eiweißfäden mit dem festen Eiweiß des Plasmaschlauches zusammen.

»An der Oberfläche der dünnen Oelschicht dieser freiständigen festen

*) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. 1877, p. 127, 135, 157.
**) W. Kühne, Protoplasma. 1864, p. 96.

Eiweißbänder findet nun auch eine Bildung von Eiweißseife und periodische Ausbreitung statt, wie an der inneren Fläche des Plasmaschlauches. Diese periodische Ausbreitung zieht einen Theil der schleimigen Plasmamassen nach dieser Oeloberfläche hin. Dies erklärt die Cirkulationsbewegung des Plasmas.

»An demselben festen Eiweißband kann die Oeloberfläche durch neugebildete feste Eiweißfäden unterbrochen werden. Man kann an demselben freiständigen Eiweißband gleichzeitig zwei Bewegungen in entgegengesetzter Richtung und von sehr verschiedener Geschwindigkeit beobachten, wie ich auch mit dem Mikroskope an der Grenze von fetten Oelen und Eiweiß zwei solche entgegengesetzte Bewegungen häufig wahrgenommen habe.

»Diese festen Eiweißfäden können sich nun bilden, wo sich reichlich Sauerstoff findet, oder lösen, wo sie mit wässrigem Zellsaft in Berührung kommen. Dadurch erklärt sich das wechselnde Bild, welches die freiständigen Plasmafäden mit Cirkulationsbewegung im Innern der Zellen bieten.

»Manchmal zerreißen mehrere der freiständigen Plasmafäden. Der Oelüberzug der anderen Fäden will dann möglichst kleine Oberfläche annehmen, vereinigt sich mit dem Oel des Plasmaschlauches und zieht den Zellkern schnell nach der Zellwand hin.

»In fetten Oelen sind Substanzen löslich, welche bei Zutritt von Wasser aus dem Oel abgeschieden werden, welche dann Wasser anziehen, kugelförmig begrenzte Hohlräume und an der Grenzfläche mit dem Wasser sehr dünne, feste Häute bilden — die letzteren wahrscheinlich unter dem Einfluss des hier abgeschiedenen Sauerstoffs der absorbirten Luft. Ich möchte diese Substanzen auch für Eiweiß halten und will sie vor der Hand auch Eiweiß nennen.

»Es würde also Eiweiß in fetten Oelen und umgekehrt fette Oele in Eiweiß löslich sein.

»Dieses im Oel des Plasmaschlauches lösliche Eiweiß muss an der äußeren Oberfläche der dünnen Oelhaut des Plasmaschlauches feste Bänder bilden, die mit den oben besprochenen Eiweißbändern der inneren Oeloberfläche ein Netzwerk bilden und den Plasmaschlauch an der Zellhaut festhalten. Bei der Plasmolyse werden diese festen Eiweißbänder an einzelnen Stellen gelöst oder zerrissen, an denen sich dann der Plasmaschlauch von der Zellhaut trennen kann.

»Bei der Plasmolyse bildet die Oberfläche des ganzen Plasmaschlauches oder der aus ihm entstandenen Vacuolen ganz genau Formen, wie sie bei Oelkugeln oder Oelblasen im Wasser wahrzunehmen sind, wenn im Oel kleine feste Theilchen oder feste Membranen vertheilt sind.

»Jedenfalls spielen dünne Oellamellen und die Ausbreitungserschei-

nungen auch bei der Entstehung, Neubildung und Theilung der Zellen, die immer einen Kern oder eiweißartige Substanz enthalten, eine entscheidende Rolle.«



Fig. 559.



Fig. 560.

Wenn im Innern eines Tropfens, wie Fig. 559 andeutet*), eine wirbelnde Bewegung (Wirbelring) existirt und der Tropfen in einer anderen Flüssigkeit schwebt, an welcher er sich reibt, so wird entweder (wenn der Tropfen selbst festgehalten wird) diese andere Flüssigkeit entsprechend den Strömungslinien (Fig. 560) fortbewegt oder der Tropfen (wenn er frei ist) schreitet selbst in entgegengesetzter Richtung fort. Da nun derartige Wirbelbewegungen durch Contaktbewegung entstehen, so beobachtet man häufig ein amöbenartiges Fortkriechen solcher Tropfen.

Sind die Wirbelbewegungen unregelmäßig, d. h. sind mehrere Wirbelringe im Tropfen vorhanden, so kann derselbe ähnlich wie wirkliche Amöben (Fig. 561 *a* und *b* dasselbe Individuum in zwei verschiedenen

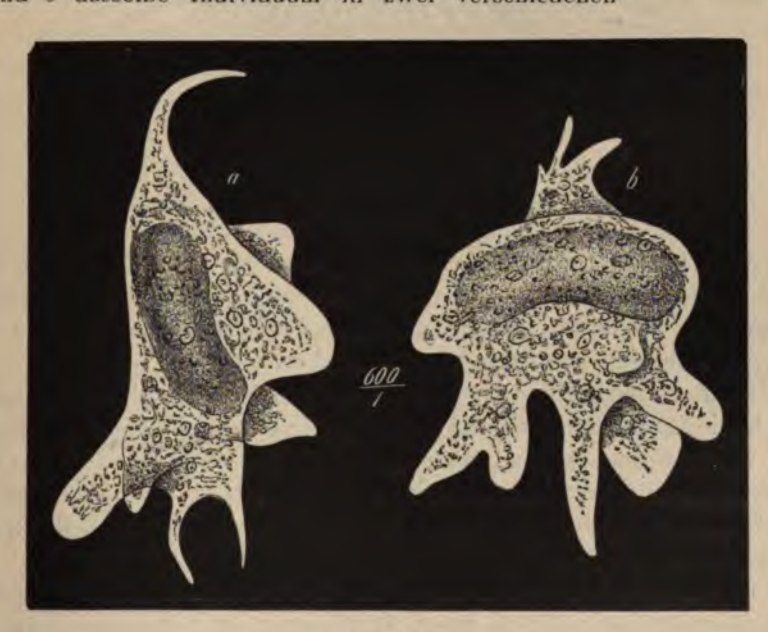


Fig. 561.

Verzerrungszuständen) sehr sonderbare und wechselnde Formen annehmen, wie solche auch die farblosen Blutkörperchen ausführen.

---

*) Aus O. L. Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 14.

Ferner gehört hierher die Ausbildung von sogenannten Pseudopodien bei den Rhizopoden (vgl. Fig. 562, Häckels Protomyxa aurantiaca darstellend) und sehr wahrscheinlich auch die Bewegung der Diatomeen.

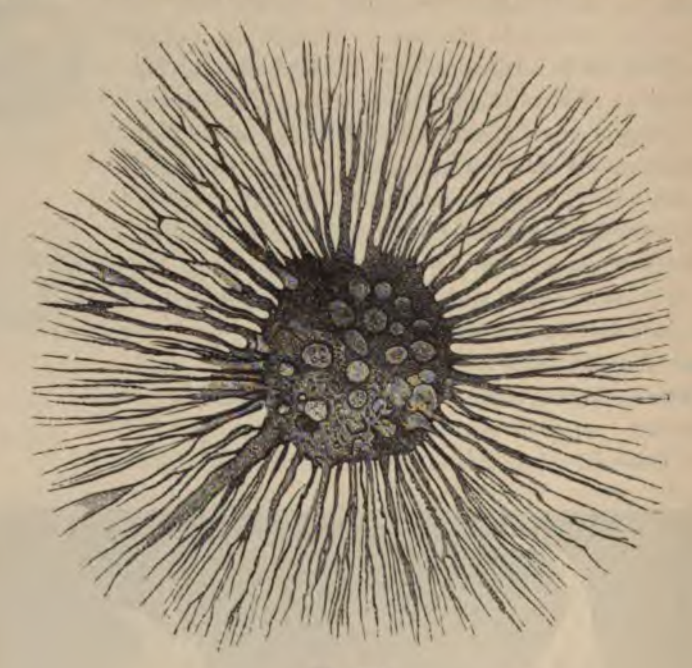


Fig. 562.

Nach Imhof*) erfolgt die Bewegung mancher Diatomeen durch sehr feine Protoplasmafäden, welche durch entsprechend feine Poren des Kieselpanzers durchdringen. Nach Quincke (1888) wäre dagegen die Bewegung vielmehr eine Folge von Contaktbewegung.

Die Bewegungen der Amöben dienen nun in erster Linie dem Zweck der Nahrungsaufnahme, ebenso auch die der Blutkörperchen wahrscheinlich zur Nahrungsabgabe. Nach den Beobachtungen von de Vries**) dienen auch die Protoplasmacirkulationen wesentlich zur Ernährung, da die Fortschaffung der Säfte durch Diffusion allein zu viel Zeit in Anspruch nehmen würde.

Die Theorie von Quincke giebt die einfache Erklärung, warum diese Bewegungen wirklich durch Annäherung von Nahrungsmitteln (Eiweißstoffen) erzeugt werden und im Falle der Amöben dahin führen müssen, dass der Nahrungsstoff vom Protoplasma schließlich umhüllt wird.

---

*) Biolog. Centralbl. 1887, **4**, 719.

) Bot. Zeitg. **43, 1885.

»Eine mit Oel bekleidete schleimige Masse bewegt sich unter Wasser nach der Stelle hin, wo Soda oder Eiweiß in großer Verdünnung in Wasser vertheilt die Oeloberfläche trifft. Die ölbekleideten schleimigen Massen legen sich dabei an feste oder schwer bewegliche Wände an, ziehen im Wasser vertheilte feste Körnchen in das Oel oder in die vom Oel bedeckten schleimigen Massen hinein.

»Eiweißhaltige Nahrung muss also in das Innere solcher ölbekleideten schleimigen Thiere hineingezogen werden, wie wir es in der That in der Natur wahrnehmen.

»Dabei können mikroskopisch nicht mehr wahrnehmbare Oelschichten diese Erscheinungen hervorrufen. Und Fetttröpfchen findet man in jedem Protoplasma.

»Die Fädchenströmung oder Körnchenbewegung an Pseudopodien würde sich, wie die Cirkulationsströmung an den freiständigen Fäden im Innern von Pflanzenzellen erklären, sobald man die wahrscheinliche Annahme macht, dass die Pseudopodien mit einer dünnen Oelhaut bedeckt und die Körnchen eiweißhaltig sind.

»Die stoßweise Bewegung von Diatomeen in Wasser erfolgt in einer Weise, als ob das Thier mit einer unmerklich dünnen Oelschicht bedeckt wäre, auf welcher plötzlich eine Ausbreitung (von Eiweißseife) stattfände.

»Im Innern von Stentor und ähnlichen Thieren zeigen sich kugelförmige mit körnchenfreier oder körnchenhaltiger Flüssigkeit gefüllte Hohlräume oder Blasen (Vacuolen), deren Grenzflächen dieselben Gesetzmäßigkeiten zeigen, wie Seifenwasserlamellen. Aus einem verletzten Thiere treten Plasmamassen aus in das umgebende Wasser und bilden neue kugelige Blasen nach ähnlichen Gesetzen, die sich vergrößern, platzen oder zu größeren Blasen vereinigen. Die in das Wasser ausgetretenen schleimigen Massen haben das Bestreben Kugelform anzunehmen und zeigen dabei ganz dieselben Erscheinungen, wie festes Eiweiß, das an der Grenze von Oel und Wasser Oelblasen bildet, periodische Ausbreitung zeigt und schleimige Fäden bildet, die sich zu kugelförmigen Massen zusammenziehen.

»Bei Lembadion bullinum habe ich pulsirende Vacuolen, mit körnchenfreier Flüssigkeit gefüllte kugelige Blasen, gesehen, die sich vergrößerten, und nach dem Ausgang eines kleinen Kanals im Thierleib zusammenzogen. In der Umgebung der großen Vacuole entstanden eine oder mehrere kleine neue Blasen, die sich vergrößerten, zusammenflossen und wie die erste größere wieder nach dem Ausgang des kleinen Kanals zusammenzogen. Die Vacuolen änderten dabei vor der Vereinigung ihre Lage in der umgebenden Plasmamasse.

»Lange Zeit bildeten sich kleine Vacuolen, die sich alle 11 Sekunden entleerten, dazwischen einige Zeit größere Vacuolen, deren Entstehung und Entleerung 17 Sekunden dauerte.

»Eine faltige Oberfläche, die auf das Vorhandensein einer festen Membran hingedeutet hätte (und die ich bei Vacuolen anderer Thiere wahrgenommen habe), habe ich an diesen Vacuolen niemals sehen können, auch nicht mit den stärksten Vergrößerungen.

»Es machte die Erscheinung auf mich den Eindruck, als ob mit Oel bekleidete hygroskopische Eiweißmassen durch die Oelhaut hindurch Wasser aufgenommen und Blasen gebildet hätten, die dann stets zum Platzen gebracht wurden durch Eiweißseife oder eine andere ähnliche Substanz, welche sich im Ausgang des kleinen Kanals gebildet hatte.

»Abgesehen von der Geschwindigkeit, mit der die Diffusion von statten ging, würde der Vorgang ganz analog denjenigen sein, die man an ölbedecktem Eiweiß in Wasser oder dem Plasmaschlauch der Pflanzenzellen beim Wiederaufquellen nach der Plasmolyse beobachtet.«

Eine Art der Protoplasmabewegung, welche nach der Theorie von Quincke noch nicht erklärlich erscheint, vielleicht aber später doch irgend eine rein physikalische Erklärung finden dürfte, ist die energische Bewegung der Cilien von Schwärmsporen, Spermatozoen, Infusorien etc., dünner Protoplasmafäden, welche durch ihre Rotationen oder Schwingungen die ganze übrige Protoplasmamasse mitbewegen und unter Umständen nach Aufhören der Bewegung wieder mit dieser verschmelzen.

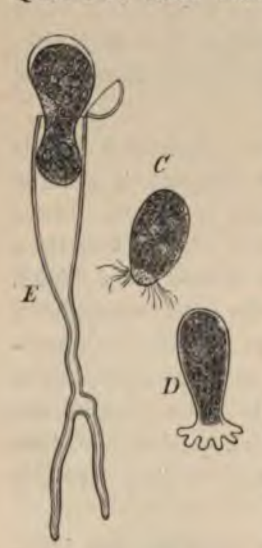


Fig. 563.

Bei dem Wimper- oder Flimmerepithel höher organisirter Thiere dauert diese Bewegung oft noch lange nach dem Tode fort, so dass man sie an mikroskopischen Präparaten studiren kann. Die Bewegung der einzelnen Härchen ist eine pendelnde, die Phasen sind indess zwischen je zwei benachbarten etwas verschieden, so dass die Enden eine fortschreitende Welle bilden, wie wenn regelmäßige Windstöße über ein Getreidefeld hinziehen. Da die Ausschläge nach beiden Seiten mit ungleicher Geschwindigkeit erfolgen, so entsteht eine in bestimmtem Sinne gerichtete Strömung in der das Flimmerepithel bedeckenden Flüssigkeit, welche eben der Zweck der Flimmerbewegung ist. Kurz nach dem Erlöschen lässt sie sich durch Zusatz von etwas Kali oder Natron (nach Virchow) für kurze Zeit aufs Neue erregen.

Die Fig. 563 zeigt als Beispiel von Fortbewegung durch Cilien eine

Schwärmspore eines Oedogonium und zwar *C* dieselbe frei in Bewegung, *D* dieselbe, nachdem sie sich festgesetzt und die Haftscheide gebildet hat, *E* den Austritt des gesammten Protoplasmas als Schwärmspore, nachdem die Keimpflanze in die Länge gewachsen.

Die Fig. 564 zeigt einen Schleimpilz Physarum album, und zwar 1. eine Spore; 2. den Austritt ihres Inhalts; 3. den befreiten Inhalt; 4., 5. diesen als Schwärmer mit einer Cilie; 6., 7. nach Verlust der Cilie; 9., 10., 11. Verschmelzung der Amöben; 12. ein kleines Plasmodium.

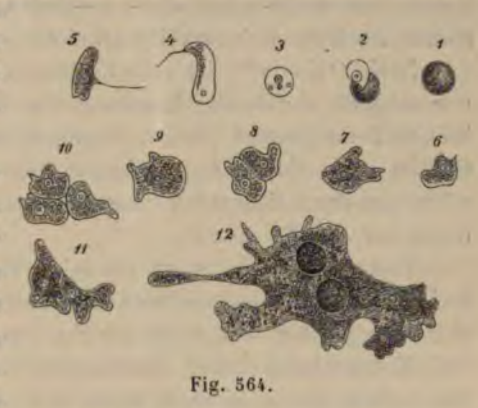


Fig. 564.

Diese Schleimpilze sind insofern noch von besonderem Interesse, als unter Umständen ihr Kriechen durch die Wirkung von Schwere und Licht bestimmt wird. Wird senkrecht auf eine mit Plasmodien erfüllte Lohemasse eine feuchte Glastafel gestellt, so kriechen die Plasmodien in der Dunkelheit bis zur höchsten Kante empor, bei Belichtung dagegen kriechen sie wieder in die Lohe zurück.

Man kann die Erscheinung als eine Reizwirkung durch Licht auffassen, doch zeigt sie eine gewisse Aehnlichkeit mit Erscheinungen, die nur durch Wirkungen der Oberflächenspannung bedingt sind, z. B. dem Emporkriechen der sogenannten »Weinthränen«, so dass wahrscheinlich im Prinzip die Ursache doch eine ähnliche ist und die Wirkung des Lichtes auf photochemische Bildung von Stoffen hinauskommt, welche die aufstrebende Contaktbewegung hindern oder in gerade entgegengerichtete umwandeln.

Anders verhält es sich indess mit Bewegungen, die durch direkte mechanische Reize ausgelöst werden, wie z. B. die Contraktion der Muskelfaser eines bekannten und weit verbreiteten Infusionsthierchens, der Vorticelle, die bei nur ganz leiser Störung der Cilienbewegung durch ein kleines Hindernis sofortige spiralige Aufwickelung des langen Stiels bewirkt, an welchem das Infusorium festsitzt und dasselbe dadurch aus dem Bereiche des störenden Körpers entfernt.

Noch primitiver eingerichtet ist vielleicht der auf mechanische Reize reagirende Apparat mancher Pflanzen, wie aus der bedeutenden Langsamkeit, mit welcher er funktionirt, zu schließen sein dürfte.

»Reizt man z. B. an einem mit fünf oder sechs Blättern besetzten Mimosenspross etwa vermittelst des heißen Focus einer Brennlinse irgend

eines der kleinen Theilblättchen eines Blattes, so schlagen sich nach und nach alle übrigen Theilblättchen desselben Blattes zusammen, nach einiger Zeit krümmt sich auch das große Bewegungsorgan an der Basis des Hauptblattstiels und wieder nach einigen Sekunden geht die Reizwirkung auf das nächste benachbarte Blatt, dann auf ein folgendes über u. s. f., bis endlich alle Blätter des Sprosses die Reizbewegung gemacht haben, was freilich nur dann geschieht, wenn sich eine Mimose im Zustande höchster Reizbarkeit befindet*).«

Nach Oliver**) ist eine Erklärung der Reizbarkeit mancher Pflanzen nur möglich durch die Annahme des Zusammenhangs des Protoplasmainhalts benachbarter Zellen, insofern es gelang nachzuweisen, dass die Gefäße etwa durch fortgeleiteten Saft nicht im Stande sind die Fortpflanzung des Reizes zu vermitteln, da diese auch noch nach Zerschneidung der Gefäße eintrat.

Tangl beobachtete zuerst feine Poren in der Zellmembran, durch welche sich Protoplasmafäden hindurchziehen, vermittelst welcher die einzelnen Zellen mit einander in Verbindung stehen, so dass z. B. bei Verwundungen (bei Zwiebelschalen) sich auf größere Entfernung hin sofort einen Einfluss auch auf die unversehrten Zellen geltend macht.

Wenn wir nun auch einen derartigen Zusammenhang der Protoplasmamassen annehmen, so ist damit die Reizwirkung, welche ja auch bei nur einzelligen Infusorien eintritt, noch nicht erklärt, und es dürfte wohl bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse kaum möglich sein unter der Annahme, dass das Protoplasma eine wirklich todte Masse sei, eine annehmbare Erklärung dafür zu finden. Sachs vergleicht die Wirkung mit der plötzlichen Umwandlung labiler allotroper Modifikationen bei mechanischer Berührung, indess kann dies wohl eben nur als ein Gleichnis beigezogen werden.

Ganz abgesehen von der im Allgemeinen sehr großen Geschwindigkeit, mit welcher Reiz- und Muskelcontraktionen sich fortpflanzen, gegen welche die Umwandlungsgeschwindigkeit enantiotroper und monotroper Modifikationen sehr gering ist, liegt ein Hauptunterschied darin, dass der Organismus den Reiz und die ausgelöste Bewegung empfindet, während nicht der mindeste Grund vorliegt anzunehmen, dass auch ein Krystall eine Empfindung davon habe, wenn er in eine andere Modifikation übergeht. Was direkt empfunden wird, scheint stets eine elastische

---

*) Sachs, Pflanzenphysiologie, pag. 723.

) Ber. d. d. bot. Ges. **5, 1887. Vergl. ferner: Russow, Sitzb. d. nat. Ges. Dorpat. **6**, 562; Gardiner, Arb. d. bot. Inst. zu Würzburg. **3**, 52; Tangl, Pringsh. Jahrb. **12**, 170 und Wien. Ak. Anzeiger. 1884, 122.

Spannung zu sein. Da unter Umständen Umwandlungserscheinungen mit elastischen Deformationen Aehnlichkeit besitzen (vgl. Bd. I. p. 76 und Bd. II. p. 411), so erscheint es allerdings nicht ausgeschlossen, dass ein Organismus eine Umwandlung eines seiner Bestandtheile in ähnlicher Weise empfinden könnte, wie er eine elastische Deformation empfindet; es muss auch hervorgehoben werden, dass die unerklärten Bewegungsvorgänge nicht dem eigentlich flüssigen Protoplasma zukommen, um welches es sich hier handelte, sondern einem festen, vielleicht ziemlich complicirten Organ.

Mechanismen, welche durch einen rein mechanischen Reiz veranlasst werden, ähnlich wie ein Muskel zu reagiren, lassen sich übrigens in sehr vielfacher Weise construiren. Schon jede elektrische Klingel, die ertönt, wenn ein schwacher Druck auf den Contaktknopf ausgeübt wird, bietet ein Beispiel.

Brächte man in einer Anzahl zu einer Kette aneinander gereihter Kautschukblasen galvanische Elemente an, und würde dann einen Contakt schließen, so dass der Strom kreisen kann, so würden sich die einzelnen Blasen in Folge der Gasentwicklung in den Elementen deformiren, und bei passender Form der Blasen könnte sich die ganze Kette in ähnlicher Weise contrahiren wie ein Muskel. Würde durch die Blasen eine Substanz (entsprechend dem Blut) durchgeleitet, welche das Gas absorbiren kann, so würde die Spannung alsbald nach Aufhören des Contaktes (des Reizes) wieder nachlassen und bald der Anfangszustand wieder hergestellt sein etc.

c) Zellkern und Zelltheilung.

Wenn nach dem Vorausgehenden sehr viel dafür spricht, dass auch das Protoplasma nur eine todte Substanz ist, die einerseits Ausscheidungen, andererseits Nahrungsaufnahme besorgt, wenn sie durch äußere oder innere Kräfte dazu veranlaßt wird, so bleibt nichts anderes übrig, als den Zellkern als den wichtigsten und wesentlichsten Bestandtheil der Zelle zu erklären, als das eigentlich Lebendige in derselben.

Man hat früher als besondere, mit dieser Auffassung wohl im Einklang stehende Thatsache hervorgehoben, dass während Zellmembran, Zellsaft und Protoplasma ohne das Leben der Zelle zu vernichten verschiedenartige fremde Bestandtheile aufnehmen können, der Zellkern, so lange er überhaupt lebe, allen Färbungsversuchen unzugänglich sei, dass er eine bestimmte, sehr complicirte chemische Constitution habe, an welcher nicht das mindeste geändert werden dürfe, ohne das Leben der ganzen Zelle zu vernichten.

Neuerdings ist es indess Douglas H. Campbell*) gelungen, auch lebende Zellkerne zu färben und die Theilungsvorgänge an solchen zu beobachten, so dass die chemische Constitution des Zellkerns jedenfalls nicht von so ungemein fundamentaler Wichtigkeit ist.

Dagegen haben eine Reihe anderer Versuche gezeigt, dass der Zellkern im Leben der Zelle wirklich die hervorragendste Rolle spielt, dass alle wesentlichen Aenderungen in der Constitution der Zelle von ihm ihren Ausgang nehmen und dass er auch im Uebrigen fortwährend regulirend in die Arbeiten des Protoplasmas einzugreifen scheint.

Bereits Straßburger**) bemerkt:

»Vielkernige Protoplasmamassen lassen sich öfters in lebensfähige Stücke zerlegen, wenn nur jedes Stück einen oder einige Zellkerne erhalten hat.

»Protoplasmamassen, die ohne Zellkern verblieben sind, gehen zu Grunde.«

Nach den Untersuchungen von Klebs***) haben Stücke von Spyrogyrenprotoplasma, durch Contraktion in Zuckerlösung erhalten, nur dann die Fähigkeit, sich mit einer Membran zu umgeben, wenn sie einen Zellkern enthalten. Kernlose Stücke blieben zuweilen länger lebend, vermochten aber keine Membran zu bilden.

Haberlandt†) macht darauf aufmerksam, dass nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, die Lage des Zellkerns in der Zelle eine regellose ist, sondern dass er sich in der Nähe derjenigen Stelle aufhält, wo eine besonders intensive Thätigkeit herrscht. So z. B. liegt er der Wand dicht an, wenn daselbst eine Verdickung erfolgen soll, oder er steht wenigstens durch Protoplasmastränge mit der betreffenden Stelle in Verbindung, ebenso wenn eine Ausstülpung der Zellwand erfolgt††).

Korschelt†††) beobachtete eine eigenthümliche Funktion des Zellkerns bei Wasserwanzen, nämlich Chitinausscheidung. Es treten hier Doppelzellen mit zwei sehr großen Kernen auf, welche letztere pseudopodienartige Fortsätze einander entgegen senden, die sich allmählich in der Protoplasmamasse verlieren. Mitten zwischen denselben findet die Chitinausscheidung statt.

Auch bei Kernen von Drüsenzellen, welche starke Absonderungen von sich geben, z. B. bei den Spinndrüsen von Spinnen, beobachtet man

*) Unters. aus d. bot. Institut zu Tübingen 1888, **2**, 569.

**) Tageblatt d. 53. Naturf.-Vers. 1880.

***) Biolog. Centralbl. 1887, **7**, 161.

†) Ber. d. d. bot. Ges. **5**, 1887.

††) Siehe ferner Haberlandt, Ueber die Beziehungen zwischen Funktion und Lage des Zellkernes in den Pflanzen. Jena 1887.

†††) Naturwissenschaftl. Rundschau. 1887, 409.

die gleiche Erscheinung. Die Kerne sind unverhältnismäßig groß und oft vielfach verzweigt, und zwar nicht von Anfang an, sondern erst mit Beginn der Thätigkeit der Zellen.

Diese wenigen Beispiele genügen schon, die Wichtigkeit und eigenthümliche Funktion des Zellkerns erkennen zu lassen. In noch weit höherem Maße wird dieselbe indess ersichtlich bei dem Studium der fundamentalen Aenderungen der Zellconstitution bei der Zelltheilung und Vereinigung.

Eines der einfachsten Beispiele bilden die Gährungspilze. Es sind einfache Zellen, die sich in der Regel in der Art vermehren, dass sie an einer oder zwei entgegengetzten Seiten blasige Ausstülpungen treiben, welche nach und nach gleiche Größe wie die Mutterzelle erhalten, sich durch eine Querwand von dieser abgrenzen und schließlich vollständig ablösen, oft erst nachdem sie inzwischen selbst neue Sprosse getrieben

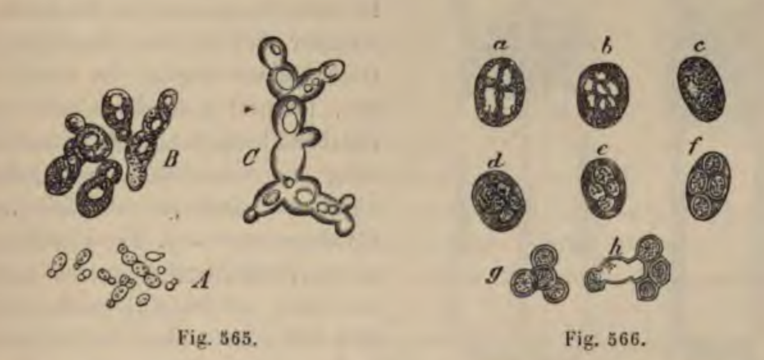


Fig. 565. Fig. 566.

haben. In zuckerarmen Lösungen kann der Habitus der Zellen auch ein fadenartiger, ähnlich wie bei Schimmelpilzen werden, doch kommt es nie zu eigentlichen Schimmelbildungen. Verdünnt man die Nährstofflösung so weit, dass sie zur Ernährung der Zellen nicht mehr ausreicht, so tritt Sporenbildung ein, d. h. der Plasmainhalt sondert sich in mehrere Partien, die sich mit derben Häuten umgeben und schließlich nach Zerreißung der gemeinsamen Hülle frei werden. Sie können lange Zeit unter ungünstigen Bedingungen und ohne jede Nahrungszufuhr existiren. Werden sie in geeignete Nährlösung gebracht, so erweicht die harte Haut und sie wachsen zu normalen Zellen aus.

Die Fig. 565 zeigt Saccharomyces cerevisiae, *A* schwach vergrößert, *B* Unterhefe, stark vergrößert, *C* Oberhefe, stark vergrößert.

Die Fig. 566 stellt die Sporenbildung der Hefe dar: *a b* sind Zellen mit mehreren Vacuolen; *c* Zelle mit gleichmäßig körnigem Inhalt; *d* vier Plasmapartien; *e* aus diesen hervorgegangene junge Sporen;

f dieselbe doppelt conturirt; *g* freie Sporen nach Auflösung der Membran; *h* Sporen im Beginn der Sprossung.

Einen besonders merkwürdigen Fall der Theilung bieten die mit Kieselpanzer ausgestatteten Diatomeen*).

Den Untersuchungen von Pfitzer zufolge besteht die Kieselschale der Bacillariaceen aus zwei getrennten Hälften, ähnlich dem Untertheil und Deckel einer Schachtel. Bei der Theilung schieben sich die beiden Schalen auseinander (Pinnularia viridis, Fig. 567 Seitenansicht vor der Theilung, Fig. 568 nach der Theilung) und werden Deckel zweier neu entstehender Untertheile. Die eine der so entstehenden Tochterzellen hat also genau die Größe der Mutterzelle, die andere dagegen, bei welcher der frühere Untertheil zum Deckel geworden ist, ist etwas kleiner. Da nun auch diese Tochterzelle die Fähigkeit hat, sich durch Theilung zu vermehren, so müssten nach und nach immer kleinere Individuen entstehen. Thatsächlich geht diese Verkleinerung indess nur bis zu einer gewissen Grenze, schließlich tritt eine andere Fortpflanzungsweise durch »Auxosporen« ein und hierdurch werden wieder Individuen von der anfänglichen Größe gebildet. Im einfachsten Falle besteht dieselbe darin, dass ein Individuum seine Schalen abwirft, sich vergrößert und dann eine neue Schale bildet. Andere Arten werden unter »Befruchtung« erwähnt.

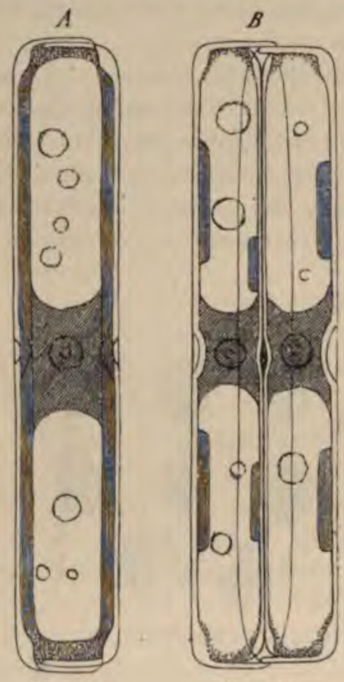


Fig. 567. Fig. 568.

Bei thierischen Zellen machte man zuerst (Remak) die Beobachtung, dass bei der Theilung zunächst eine Theilung des Zellkerns erfolge, dann eine Scheidung der beiden Abtheilungen der Zelle durch eine von außen nach innen vordringende Scheidewand oder durch Einschnürung.

Im Jahre 1873 beobachtete Schneider**) eine eigenartige Spindelfigur bei der Befruchtung von Mesostomum Ehrenbergii.

---

*) Schmitz, Bot. Zeitg. **36,** 1878, Nr. 37 u. 38.

**) Oberhessische Ges. für Natur- u. Heilkunde.

Im Jahre 1874 beobachtete Straßburger zuerst bei pflanzlichen Zellen die Ausbildung des Kerns zu einer Spindelfigur.

Nach Straßburger haben sich insbesondere Auerbach, Bütschli, Eimer, Flemming u. A. mit der eigenthümlichen Beschaffenheit des Zellkerns beschäftigt*).

Im Zustande der Reife erscheint der Zellkern feinkörnig, richtiger schlierenartig, mit einer zarten Membran umschlossen und ein kleineres Körnchen, den Nucleolus, umhüllend.

Je näher der Moment der Theilung kommt, um so deutlicher wird diese Struktur, und man erkennt schließlich deutlich Knäuel zusammengewundener Fäden.

Die Fig. 569 zeigt beispielsweise Zellkerne von Nothoscordon fragrans nach Flemming, und zwar: 1) einen ruhenden Kern, 2) das Nuclein des Kerns in einen Fadenknäuel geordnet.

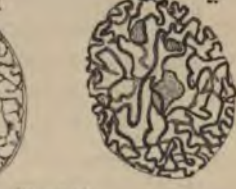


Fig. 569.

Nach einer zusammenfassenden Darstellung von Waldeyer**) besteht (nach Rabl) das Kerngerüst aus stärkeren primären Chromatinfäden***), von welchen sich schwächere sekundäre abzweigen. Bei bevorstehender Theilung werden letztere, sowie auch der Nucleolus, von den primären Fäden aufgezehrt, und diese bilden sich zu U-förmigen Schleifen um, deren Biegungen einem »Polfelde« zugewandt sind, während die freien Enden das sogenannte »Gegenpolfeld« bilden.

In diesem Stadium erfolgt eine Längstheilung der Fäden, und nun bildet sich ganz unabhängig von diesem Knäuel die sogenannte »Kernspindel« aus, deren Fäden sich gewissermaßen an die in die Aequatorialebene

*) Siehe Straßburger, Zellbildung und Zelltheilung. 3. Aufl. Jena 1880; Jenaische Zeitschr. für Naturw. **11,** 435; Bot. Zeitg. 1880, 845. Ferner: Guignard, Compt. rend. 1883, **97,** 646; Ann. sc. nat. bot. Sér. VI, **17,** 5 u. **20,** 310; Heuser, Bot. Centralbl. 1884, **17,** 27; v. Nägeli, Nägeli u. Schleiden's Zeitschr. f. wiss. Bot. **1,** p. 34; Olivier, Bull. soc. bot. de Fr. **29,** 101; Prillieux, Compt. rend. **92,** 147; Roux, Ueber die Bedeutung der Kerntheilungsfiguren. Leipzig 1883; Schmitz, Verh. d. nat. Ver. d. Rheinl. u. Westf. 1880, 122, 159. 1879; Schorler, Inaug.-Diss. Jena 1883; Wille, Ber. d. bot. Ges. 1883, 243; Zacharias, Bot. Zeitg. 1881, 1882, 1885; Hanstein, Sitzb. d. Niederrh. Ges. für Natur- und Heilk. zu Bonn. 1879, 145; Carnoy, Zelltheilung bei den Arthropoden, und Flemming, Arch. mikr. Anat. 1887, **29,** 389.

**) Du Bois-Reymond's Archiv f. Physiologie. 1887, 1.

***) So genannt, weil sie in besonders hohem Maße die Fähigkeit haben, Farbstoffe zu adsorbiren.

derselben (Fig. 570 *A*) rückenden U-förmigen Chromatinfäden, an deren Biegung, befestigen und sie gegen die Pole hinziehen (Fig. 570 *B*). Nun wachsen die Chromatinfäden in die Länge, verschlingen sich und die

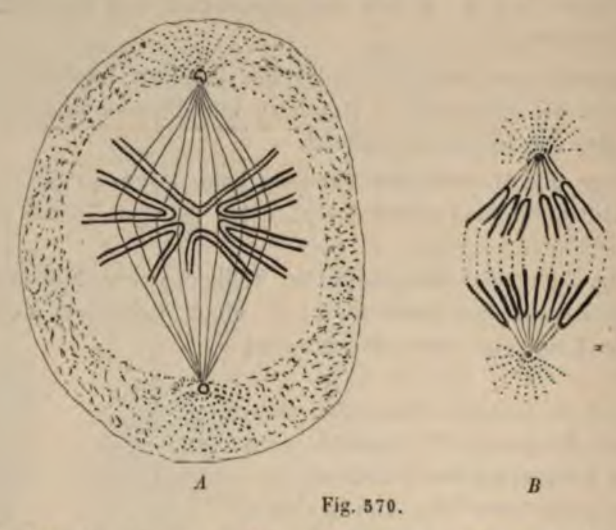


Fig. 570.

entstandenen Tochterkerne runden sich allmählich zu gewöhnlichen Kernen ab, womit die Zweitheilung beendet ist. Allmählich nehmen die so entstandenen Theilkerne wieder die feinkörnige Struktur an.



Fig. 571.

Kurz nach der Scheidung der U- oder haarnadelförmigen Stäbchen sammeln sich in der Aequatorialebene der Spindel Körnchen, welche sich allmählich zur Scheidewand der entstandenen Tochterzellen zusammenschließen.

Die Figur 571 zeigt z. B. den Vorgang der Scheidewandbildung zwischen den durch successive Zweitheilung entstandenen Zellkernen im Embryosack von Agrimonia Eupatorium.

Früher hatte man in Fällen, wie der dargestellte, eine freie Zellbildung angenommen, es sollten sich unter Umständen frei im Protoplasma einzelne Zellkerne ausbilden können und selbst 1875 glaubte Straßburger noch derartige Fälle annehmen zu müssen, indess weitere

Untersuchungen führten bald zu dem Ergebnis, dass neue Kerne immer nur Theilungsprodukte schon vorhandener sind.

Bei vielzelligen Infusorien tritt nach den Beobachtungen von Gruber*) vor der Theilung Vereinigung sämmtlicher Kerne zu einem einzigen ein, und nach erfolgter Theilung lösen sich die Tochterkerne wieder in zahlreiche einzelne Kerne auf. Aehnlich verhalten sich auch Infusorien mit rosenkranzförmigen Zellkernen, deren Glieder sich vor der Theilung ebenfalls in eine einzige Masse zusammenziehen.

Höchst merkwürdige Beobachtungen machte E. Pflüger**) an Froscheiern, deren natürliche Lage vor oder nach Beginn der Furchung (Theilung) geändert wurde. Die Eier sind bekanntlich mit einer Schleimhülle umgeben, die im Wasser außerordentlich stark aufschwillt und sich dabei von dem Ei selbst loslöst, so dass dieses im Innern sich frei drehen kann. Die Stellung der Eier lässt sich dabei leicht beurtheilen, insofern jedes eine weiße und eine schwarze Hälfte besitzt, deren Farbe durch das Pigment der Haut erzeugt wird. Im unbefruchteten Zustande nehmen die Eier alle möglichen Stellungen ein, sofort nach stattgehabter Befruchtung drehen sie sich indess so, dass die schwarze Hälfte nach oben gerichtet ist, und die Furchung findet dann in der Weise statt, dass die ersten beiden Theilungsebenen sich in dem vertikalen Durchmesser der Kugel schneiden und die dritte dazu senkrecht steht. Pflüger hinderte nun die Drehung der Eier dadurch, dass er die Schleimschicht nur wenig aufquellen ließ, soweit zur Befruchtung durchaus nöthig war, und sie dann an eine Glasplatte ankleben ließ, welche gestattete, ihnen jede beliebige Richtung zu geben. Es zeigte sich nun das interessante Resultat, dass wieder die Richtung der Schwerkraft, nicht die durch die Vertheilung des Pigments zur Anschauung gebrachte Struktur des Eies, maßgebend war für die Furchung, da wieder die ersten beiden Theilungsebenen den vertikalen Durchmesser gemein hatten und die dritte sich horizontal ausbildete.

Später zeigte Pflüger***), dass, wenn eine Stunde nach dem Auftreten der ersten Theilungsebene das Ei in andere Lage gebracht wird, sich nichts destoweniger die zweite Ebene so ausbildet, dass die Schnittlinie mit der ersten wieder vertikal steht. Erfolgt aber die Aenderung der Lage nach zwei Stunden, so bleibt sie ohne Einfluss. Gleiches gilt auch für die dritte Theilungsebene.

Born†) fand die Resultate von Pflüger bestätigt und konnte sie noch vervollständigen. Es ergab sich namentlich, dass bei den Lagen-

*) Ber. d. naturf. Ges. zu Freib. 1887, **3**, 57.

) Pflüger's Archiv für Physiologie. **31, 311.

***) Pflüger's Archiv für Physiologie. **32**, 1.

†) Archiv f. mikroskop. Anatomie. **24**, 475.

änderungen der Eier der Inhalt in Folge verschiedener Dichte der verschiedenen Theile gründlich in Unordnung gebracht wird*). Wie sich das Ei theilt, hängt nicht direkt von der Richtung der Schwerkraft ab, sondern von der Lage der spindelförmigen Figur, welche allerdings, da sie sich in einer beweglichen Masse befindet, durch die Schwere derart beeinflusst wird, dass die von Pflüger beobachteten Erscheinungen zu Stande kommen. Das Wesentliche sind also nur die beiden Kerne, der übrige Eiinhalt ist nur Nahrungsstoff.

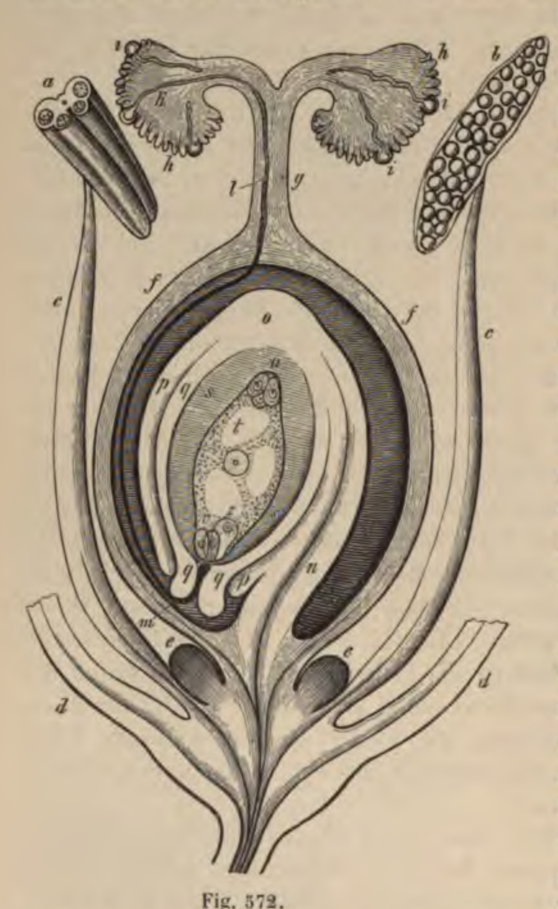


Fig. 572.

Eine merkwürdige Eigenschaft besitzt nach Dewitz**) verdünnte Sublimatlösung. Unbefruchtete Froscheier, welche in eine solche eingelegt wurden, zeigten nach einiger Zeit Furchung, d. h. Theilung, während freiwillige Furchung bei solchen Eiern sonst nie beobachtet wurde.

Vielleicht handelt es sich um ähnliche begünstigende Einwirkung eines flüssigen Stoffes bei der Befruchtung der Phanerogamen, bei welchen die Eizelle zur Samenbildung dadurch angeregt wird, dass ein schlauchförmiger Fortsatz eines Pollenkorns durch das Zellgewebe des Griffels bis dicht an sie hinwächst, ohne aber sich zu öffnen, so dass nur ein kleiner Theil seines Inhaltes durch Diffusion in die Eizelle gelangen kann und zwar nur ein flüssiger Stoff, da Diffusion bei festen Körpern unmöglich ist. Die Bahn, welche der Pollenschlauch beim Fortwachsen einschlägt und welche ihn sicher zur Eizelle führt, wird theil-

*) L. Gerlach (Anatomischer Anzeiger 1887, II, Nr. 18 u. 19) versieht die Eizelle zur bequemeren Beobachtung mit einem Glasfenster.

**) Biolog. Centralbl. 1887, 7, 93.

weise durch die Struktur des Stempelgewebes bestimmt, theilweise wohl auch durch flüssige oder gasförmige Ausscheidungsprodukte der Eizelle.

Die Fig. 572 zeigt das Schema einer sehr einfach gebauten Blüthe im Längsdurchschnitt gesehen; *a* den Querdurchschnitt einer Anthere vor ihrem Aufspringen; *b* eine der Länge nach aufgesprungene Anthere mit Pollen; *c* das Filament; *d* die Basis der Blüthenhülle; *e* Nektarien; *f* die Wand des Fruchtknotens; *g* den Griffel desselben; *h* die Narbe; *i* keimende Pollenkörner; *k, l, m* einen Pollenschlauch bis in die Mikropyle vorgedrungen; *n* den Stiel der Samenknospe; *o* die Basis derselben; *p* das äußere, *q* das innere Integument; *s* den Kern der Samenknospe; *t* den Raum des Embryosackes; *u* den Basaltheil desselben mit den Antipoden; *v* die Synergiden; *z* die Eizelle.

Vielleicht gehört hierher auch die Auxosporenbildung der Diatomeen*). Im einfachsten Falle findet dieselbe so statt, dass ein einzelnes Individuum seine Schalen abwirft, sich vergrößert und neue Schalen bildet oder dass zwei Individuen sich in eine schleimige Masse einhüllen und sich ebenso vergrößern.

Die Fig. 573 zeigt den letzteren Fall bei Frustulia saxonica.

Der Fall 2 ist vielleicht nur ein Versuch zur Copulation, der aber nicht zur Ausführung gelangt und schließlich wie die ungeschlechtliche Verjüngung (Fall 1) verläuft. Möglicherweise findet dabei aber eine Diffusion der Säfte statt, ähnlich wie bei den Befruchtungserscheinungen der Phanerogamen und Florideen.

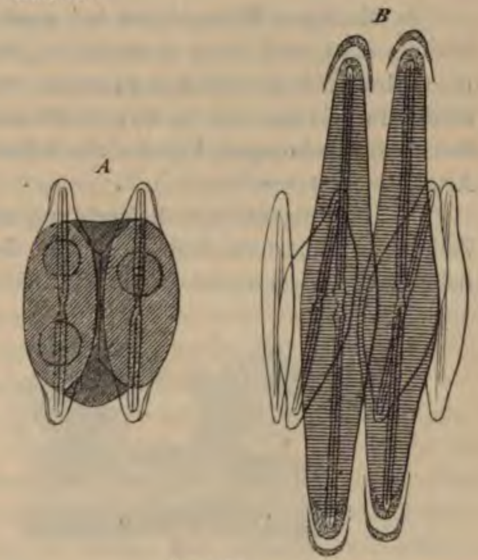


Fig. 573.

d) Copulation und Befruchtung.

Einen der einfachsten Fälle von Zellvereinigung bildet die sogenannte Copulation, darin bestehend, dass zwei anscheinend gleichartige Zellen sich öffnen und deren Inhalte zusammenfließen, wie es z. B.

*) Schmitz, Bot. Zeitg. **36,** 1778.

Fig. 574 für Cosmarium Meneghinii zeigt. *a* ist die breite, *c* die schmale Seitenprofilansicht; *b* das Querprofil; *d* zeigt zwei Zellen in Copulation; *e* eine junge Zygospore; *h* die daraus hervorgetretene Keimkugel; *i* die beiden in der Keimkugel gebildeten kreuzweise gestellten Tochterindividuen.

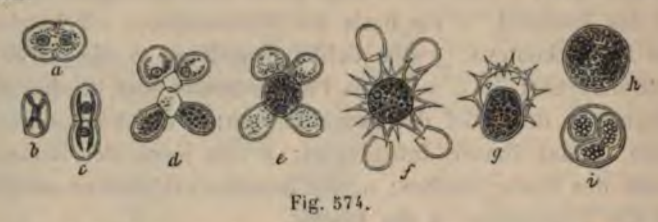


Fig. 574.

In ähnlicher Weise findet bei manchen Diatomeen eine Auxosporenbildung statt und zwar entweder so, dass die beiden Individuen nach dem Abwerfen der Schalen zu einem verschmelzen oder dass jedes der beiden Individuen sich in zwei theilt und diese paarweise verschmelzen. Solche Erscheinungen können als Befruchtungserscheinungen einfachster Art betrachtet werden.

Bei der eigentlichen Befruchtung tritt ebenfalls Vereinigung zweier Zellinhalte ein, doch sind die Zellen deutlich als männliche und weibliche unterschieden, wie z. B. Fig. 575 zeigt, welche die Befruchtung

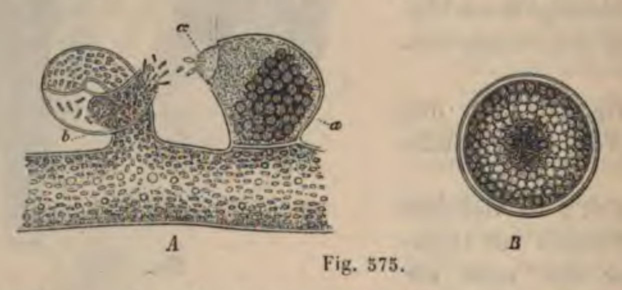


Fig. 575.

bei einer einfachen Alge, Vaucheria sessilis, darstellt. *A* ist ein kleines Stück des Thallus, *a* das Oogonium, *α* der Keimfleck, d. h. Spitze des Keimbläschens, *b* das Antheridium, *B* die Eispore.

In ähnlicher Weise vollzieht sich die Befruchtung bei den Archegoniaten und anderen Kryptogamen und insbesondere bei den Thieren.

In früherer Zeit glaubte man, dass nicht die Spermatozoen, sondern die Flüssigkeit, in welche sie häufig eingebettet sind, das eigentlich befruchtende Element sei, welche ähnlich, wie oben bei der Befruchtung der Phanerogamen erwähnt, durch Diffusion in die Eizelle gelange, eine Ansicht, die namentlich von Johannes Müller vertreten wurde.

Man bemerkte später aber mehrfach, dass Spermatozoiden in Eizellen eingedrungen waren und Keber (1853) entdeckte als der Erste

eine Oeffnung in der Eihaut, durch welche das Eindringen möglich war, welche er Mikropyle nannte. A. Schneider*) (1873), Bütschli, van Beneden (1875), Oscar Hertwig**), sodann Fol***) und Selenka†) haben das Eindringen des Spermatozoons in das Ei näher verfolgt und dessen Vereinigung mit dem Eikern beobachtet.

Hertwig fand zuerst, dass von dem Keimbläschen des Ei ein Theil, das sogenannte Richtungskörperchen, ausgestoßen wird. Selenka sah die Auflösung des Spermatozoids, das Abwerfen von Kopf und Schwanz, wobei schließlich nur der Hals übrig blieb.

Ballowitz††) glaubt auch eine feine innere Struktur der Samenfäden nachgewiesen zu haben, welche an die der Muskelfasern erinnert.

Dewitz†††) beobachtete, dass die Spermatozoen der Küchenschabe die Eigenschaft haben, stets entgegengesetzt dem Uhrzeiger zu kreisen und sich dabei an die Grenze der Flüssigkeit zu begeben, einerlei, ob dieselbe von einem gasförmigen oder festen Körper gebildet wird. So kreisen sie auch auf der Oberfläche der Eizellen und müssen dabei schließlich nothwendig in die Mikropyle hineingelangen. Interessante Gesetzmäßigkeiten über die Bewegung pflanzlicher Spermatozoen hatte schon früher Pfeffer aufgefunden, welchem es gelang nachzuweisen, dass die Spermatozoen gewisser Kryptogamen von bestimmten Flüssigkeiten, z. B. verdünnter Apfelsäurelösung, angezogen werden, derart, dass wenn man in einen die Spermatozoiden enthaltenden Wassertropfen ein offenes, mit solcher Lösung gefülltes Capillarrohr einlegt, die Spermatozoiden in großer Anzahl sich in dieses Rohr hineindrängen.

Nach Hertwig wird vor der Befruchtung die Membran des Keimbläschens*†) schlaff und löst sich allmählich ganz auf. Es bleibt von dem Keimbläschen nur ein heller Fleck, der sich spindelförmig ausdehnt und an seinen beiden Enden eine strahlige Anordnung des umgebenden Protoplasmas bewirkt. Der eine der beiden Pole befindet sich dicht an der Oberfläche des Eies und bewirkt, dass diese sich an der Berührungsstelle nach außen beulenförmig aufwölbt, und schließlich zerfällt die Spindel (von Fol Amphiaster genannt), indem der eine Pol mit dem ausgewölbten Theil der Eihaut abgeschnürt wird, während der andere sich in den Mittelpunkt des Eies begiebt und zum Eikern wird.

---

*) A. Schneider, Das Ei und seine Befruchtung. Breslau, J. A. Kern's Verlag, 1883.

) Morpholog. Jahrb. **1, 347 und **4,** 156, 1876.

***) Arch. sc. phys. et nat. **58,** 1878 und Compt. rend. 1877.

†) Sitzb. d. phys.-med. Ges. zu Erlangen. 1877.

††) Anatomischer Anzeiger 1886, **1,** 363.

†††) Archiv f. d. gesammte Physiologie. 1886, **38,** 358.

*†) Kern der Eizelle.

Sobald nun ein Spermatozoon in das Ei und zwar bis in den Dotter eingedrungen ist, umgiebt sich letzterer, falls das Ei genügend Lebenskraft hatte, mit einer sehr dünnen Membran, welche das Eindringen anderer Spermatozoen hindert. Der Schwanz des eingedrungenen Spermatozoons, welcher bis dahin durch seine lebhaften Schwingungen die Fortbewegung erzeugt hatte, wird rasch aufgelöst, um den Kopf sammelt sich anfänglich helle Protoplasmasubstanz, allein beim weiteren Vordringen wird er ebenfalls abgeworfen und es bleibt nur der Hals, der beträchtlich anschwillt und zum »Spermakern« wird. Eikern und Spermakern nähern sich schließlich, indem sie strahlenartige Fortsätze aussenden und schließlich erfolgt die Vereinigung zum »Furchungskern«.

Bereits van Bambecke hatte beobachtet, dass bei Froscheiern das eindringende Spermatozoid die zurückgelegte Bahn durch einen Pigmentstreifen markirt, so dass der Ort des Eindringens erkennbar bleibt. Roux*) zeigt weiter, dass derselbe innerhalb gewisser Grenzen willkürlich ist und dass durch ihn die Lage der ersten Theilungsebene bedingt wird. Es stellte sich ferner heraus, dass die Bahn des Spermatozoids aus zwei Abschnitten besteht. Der erste verläuft direkt gegen das Centrum der Eizelle, der zweite, welcher beim Erreichen einer bestimmten Dotterschicht beginnt, führt den Spermakern direkt zum Eikern.

Kultschitzky**) findet in Uebereinstimmung mit älteren Beobachtungen von van Beneden, dass nicht, wie Hertwig angenommen hatte, eine Verschmelzung von Eikern und Spermakern stattfindet, sondern dass beide verschiedene Wandlungen durchmachen, bis sie genau gleich aussehen, dann Fäden aussenden und so den bekannten Amphiaster bilden. Der Kern des Spermatozoons wird also zu einem Kern der Eizelle, er vermag richtend auf das Protoplasma der letzteren einzuwirken und der Moment, in welchem dies geschieht, ist (nach Kultschitzky) der eigentliche Befruchtungsmoment.

Nach der Ansicht von Straßburger***) tritt bei der Copulation keine Verschmelzung der weiblichen und männlichen Kernfäden ein, sondern erst nach der Theilung des Eikerns, wobei die durch Spaltung der Kernfäden entstandenen Segmente, welche in gleicher Anzahl auf beide Tochterkerne vertheilt sind, zu einem einzigen Kernfaden verschmelzen, der also halb aus väterlicher, halb aus mütterlicher Kernsubstanz besteht, wodurch sich die Vererbung der beiderseitigen Eigenschaften erklärt†).

---

*) Arch. f. mikr. Anat. 1887, **29**, 157.

**) Sitzb. d. Berl. Ak. 1888, 17.

***) Neue Untersuchungen über den Befruchtungsvorgang bei den Phanerogamen als Grundlage für die Theorie der Zeugung. Jena 1884.

†) Vergl. auch Kölliker, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie. 1885, **42**, 1.

Fol*) beobachtete, dass ein normales gesundes Ei immer nur ein Spermatozoon eindringen lässt. Wurden aber die Eier durch Einbringen in kohlensäurehaltiges Wasser gewissermaßen narkotisirt, so ließ jedes je nach der Stärke der Narkose zwei oder mehr Spermatozoen eindringen. Aehnlich verhielten sich schlecht gereifte oder verdorbene Eier.

In denjenigen Eiern, welche nur zwei oder drei Spermatozoen aufgenommen hatten, vollzog sich die Theilung in der Art, dass statt der gewöhnlichen doppeltsternförmigen Figur (Amphiaster) eine solche mit drei oder vier Polen (Triaster oder Tetraster) erschien, und dem entsprechend war auch die übrige Furchung gestört, so dass Missgeburten mit zwei oder drei Gastralhöhlen entstanden.

Eier, die noch mehr Spermatozoen aufgenommen hatten, gingen zu Grunde, zeigten aber anfänglich noch entsprechend vielstrahlige Theilungsfiguren, welche Fol Constellationen nennt.

Nach den Beobachtungen von R. Hertwig**) lassen sich bei Seeigeleiern die Befruchtungsvorgänge durch verdünnte Chlorallösung lähmen, so dass z. B. die Vereinigung von Eikern und Spermakern verhindert werden kann, obschon die Kerne lebenskräftig bleiben und complicirte Theilungen erleiden. Es ist hieraus zu schließen, dass die Annäherung der Kerne auf einer Strömung im Protoplasma, nicht wie man früher annahm, auf einer Attraktionskraft beruht***).

Die Abweichungen zwischen verschiedenartigen Beobachtungen über Karyokinese erklären sich dementsprechend nach Boveri†) hauptsächlich dadurch, dass die zur Tödtung der Zellen benutzten Mittel nicht immer geeignet waren, so dass zuweilen zunächst nur ein Zustand der Betäubung eintrat, welcher zu unregelmäßigen Erscheinungen Anlass gab.

Sehr interessant sind ferner die Untersuchungen von O. und R. Hertwig††) über Bastardbefruchtung, worüber bereits zuvor Pflüger und Smith†††) wichtige Versuche veröffentlicht hatten. Während aber diese Forscher zu der Ansicht gelangt waren, dass die Möglichkeit der Bastardbildung wesentlich davon abhängig sei, ob das Spermatozoid nach seiner Form im Stande sei, in die Mikropyle des fremden Eies einzudringen, und dass also dieselbe am leichtesten erfolge bei solchen Spermatozoen, die sehr spitze Köpfe haben, kamen O. und R. Hertwig zu dem Ergebnis, dass der verschiedene Erfolg in erster Linie durch die

---

*) Compt. rend. **47**, 497, 1883.

) Sitzb. d. Ges. f. Morphologie u. Physiologie zu München 1886, **2, 74.

***) Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch O. Hertwig (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 1885, **18**, 175 u. 276).

†) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 1887, **14**, 423.

††) Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 1884, **19**, 121.

†††) Pflüger's Arch. f. Physiologie. **32**, 542.

Veränderlichkeit der Eier bedingt sei. Frische gesunde Eier ließen die fremden Spermatozoen nicht eindringen, wohl aber solche, die bereits durch längeres Liegen geschwächt waren.

Ferner stellte sich heraus, dass selbst wenn ein fremdes Spermatozoon in ein nahezu frisches Ei eingedrungen war, dennoch die Wahrscheinlichkeit der normalen Entwicklung des Embryo nur gering war. Sie wuchs indess bis zu einem bestimmten Grade mit der Zeitdauer, und solche Eier, die eine bestimmte, günstigste Anzahl von Stunden gelegen hatten, nahmen nicht nur die fremden Spermatozoen leicht auf, sondern entwickelten sich auch ganz normal.

e) Beziehungen zwischen anorganischer und organischer Natur.

Die wörtliche Bedeutung des Ausdrucks Individuum ist dieselbe, wie die von Atom. Beide bezeichnen etwas, was man nicht zertheilen oder zerschneiden kann, ohne dass es aufhört zu existiren.

Zunächst gelangen wir zu diesem Begriff, wie schon auf Seite 344 erörtert wurde, durch die Vorstellung unseres eigenen Ich. Uns selbst zu theilen*) ist uns**) unmöglich. Einzig die Vorstellung dieser Unmöglichkeit führt zum Begriff des Individuums.

Ebenso halten wir Wesen, die uns mehr oder minder ähnlich sind (alle organisirten Wesen), für Individuen, gleichgültig, ob diese selbst von sich eine ähnliche Vorstellung haben oder überhaupt fähig sind Vorstellungen zu bilden.

Wie verhält es sich nun aber mit der Individualität einer einzelligen Pflanze oder eines Infusoriums, welches die Fähigkeit besitzt, sich zu theilen?

O. Bütschli***) bemerkt:

»Wenn man die Erscheinungen des Entstehens und Vergehens in der großen Reihe der thierischen Organismen überblickt, so wird man überrascht durch einen bedeutenden Gegensatz hinsichtlich der Bedeutung der Individualität bei den höheren, d. h. vielzelligen Thieren und den niederen, den einzelligen, den Infusorien und Rhizopoden.

»Während bei den ersteren in fast allen Fällen das Individuum eine bestimmte und scharfe Existenz auch neben seiner Nachkommenschaft

---

*) Unser Ich kann sich auf einen mehr oder minder großen Raum expandirt und auf einen Punkt zusammengeschrumpft denken. Die Möglichkeit einer Schnittfläche würde bedingen, dass wir im Stande wären, uns auf zwei in gewissem Abstand liegende Punkte concentrirt zu denken.

**) Ob nicht durch Kräfte, welche nicht unserem Willen unterworfen sind, dies doch geschehen könnte, wissen wir nicht.

***) Zoolog. Anz. 1882, **5**, 64.

behauptet, tritt uns hingegen bei den einzelligen, sich durch Theilung fortpflanzenden Organismen die gewöhnlich nicht besonders gewürdigte Thatsache entgegen, dass das Individuum als solches bei seiner Fortpflanzung aufhört zu existiren, dass es seine Individualität gleichsam in die beiden neu entstehenden Individualitäten seiner Nachkommen spaltet.«

Sehr interessant in dieser Hinsicht sind die Versuche von Nussbaum*) über die künstliche Theilung von Infusorien. Wurde z. B. eine isolirte Oxytricha der Länge oder Quere nach halbirt, so formte sich bald jedes Stück wieder zu einem vollständigen Individuum mit eigenem Wimperkranz um. Nach und nach konnten so aus einem einzelnen Infusorium durch Zerschneiden zehn neue hergestellt werden. Die Theile vermochten indess nur dann sich zu ergänzen und überhaupt weiter zu wachsen, wenn sie einen Zellkern oder wenigstens einen Theil eines solchen enthielten, kernlose Stücke gingen stets zu Grunde. Aehnliche Versuche hat gleichzeitig und mit gleichem Erfolge auch Gruber**) ausgeführt.

Wurde ein Individuum von Stentor so zerschnitten, dass die Theile noch durch ein dünnes Band verbunden waren, so führten sie entgegengesetzte Bewegungen aus, bis schließlich das Band zerrissen war. War die Brücke indess nicht zerstörbar, so resultirten Doppelwesen, z. B. mit einem Vordertheil und zwei Hinterleibern oder umgekehrt. Wurde ein Querschnitt so geführt, dass die beiden Theile noch durch einen, wenn auch sehr feinen Protoplasmafaden verbunden waren, so führten beide Theile stets die gleiche Bewegung aus, verhielten sich also wie ein Individuum. Hieraus folgt, dass hier kein bestimmtes Centralorgan existirt, sondern jeder Punkt gewissermaßen Centralorgan ist.

Die Versuche von Gruber wurden neuerdings bestätigt von M. Verworn***), welcher sie noch dahin ergänzte, dass kernlose Theilstücke von schalentragenden Rhizopoden, speziell Polystomella, nicht die Fähigkeit haben, die zerbrochene Schale zu regeneriren. Sie konnten allerdings noch längere Zeit fortleben und selbst Nahrung aufnehmen.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass bei den einzelligen Organismen die Verhältnisse wesentlich anders liegen als bei uns, dass es hier, wie Weißmann†) (1884) mit Recht hervorhebt, überhaupt kein Individuum in dem Sinne giebt, wie es gewöhnlich gemeint wird, da unsere Abstraktionen, wie »Generation«, »Mutter«, »Tochter« etc. künstliche Begriffe sind, denen in der Welt der Einzelligen nichts entspricht.

*) Sitzb. d. niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde. 1884.

) Biolog. Centralbl. 1874, **4, 717.

***) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie. **46**, 455, 1888.

†) Biolog. Centralbl. **4**, 650 u. 677.

Man hat auch die Frage aufgeworfen, ob die Einzelligen als »unsterblich« zu bezeichnen seien.

Möbius*) ist hiermit nicht einverstanden, sondern betrachtet als Unsterblichkeit nur die Eigenschaft als Individuum weiter zu leben. Wo also der Begriff der Individualität seine Bedeutung verliert, gilt gleiches auch für den des Todes.

Wie um die Nichtigkeit des Begriffs der Individualität der Einzelligen recht deutlich und klar zu erweisen, kommt noch hinzu, dass nicht nur ein sogenanntes Individuum in zwei oder mehr andere zertheilt werden kann, sondern dass sich umgekehrt, wie bei der Conjugation und Befruchtung, zwei zu einem vereinigen können.

Ebenso wenig, wie von einem Momente des Todes, kann man bei Einzelligen von einem Momente der Erzeugung eines Individuums sprechen. Gleiches gilt aber auch von höheren Thieren.

Die Frage, in welchem Momente der neu gebildete Embryo ein selbstständiges Individuum darstellt, hat keine Berechtigung**).

In noch höherem Maße zeigt sich die Bedeutungslosigkeit der Unterscheidung solcher bestimmter Momente von Tod und Zeugung bei Wesen anderer Art als wir sind, wenn wir berücksichtigen, dass die Verschmelzung der Zellkerne durchaus nicht nothwendige Bedingung der Bildung eines Individuums ist, dass vielmehr in sehr vielen Fällen schon die einfache Nebeneinanderlagerung von Zellen völlig ausreicht. Ob Colonien von Bakterien, einzelligen Algen und dergleichen jeweils als ein Individuum betrachtet werden sollen, obschon sie aus vielen gleichartigen Zellen zusammengesetzt sind, mag vielleicht fraglich erscheinen, indess von diesen Zellencomplexen giebt es unzählige Uebergänge zu relativ sehr hoch entwickelten Organismen, die wir wenigstens im gewöhnlichen Leben ganz ohne Bedenken als einzelne Individuen bezeichnen, bei welchen dies aber bei näherer Untersuchung im hohen Grade fraglich wird.

Es sei daran erinnert, wie außerordentlich viele hochentwickelte Gewächse sich einfach dadurch künstlich vermehren lassen, dass man abgeschnittene Stücke derselben in geeigneten Nährboden setzt, wobei sich nach und nach jedes einzelne wieder zur vollkommenen Pflanze ergänzt.

---

*) Biolog. Centralbl. **4**, 389; Naturf. 1884, 413. Siehe auch Götte, Ueber den Ursprung des Todes. Hamburg u. Leipzig, Voss, 1883.

) Nach Fol (Compt. rend. **97, 497) entscheidet hierüber die Möglichkeit der Bildung zweier oder mehrerer Embryonen aus demselben Ei, wenn in dasselbe zwei oder mehr Spermatozoen eindringen. Der Moment, in welchem die neuen Individuen entstehen, ist also derjenige, in welchem die Spermatozoen mit dem Eikern die spindelförmigen oder doppelsternförmigen Figuren (Amphiaster) bilden.

Ein besonders auffallendes Beispiel bietet die als Zierpflanze weit verbreitete Begonia. Vöchting, welcher sich sehr eingehend mit derartigen Untersuchungen beschäftigte, beobachtete*), dass selbst ein Stück der Blattfläche (von Begonia Rex), welches einen größeren Nerv enthielt und an dem dem Blattstiele zugewandten Ende in einem etwas Wasser enthaltenden Glase aufgehängt wurde, am oberen Ende des starken Nerven einen nach oben gerichteten Spross und mehrere nach unten gerichtete Wurzeln trieb. Hätte man das Blattstück in Erde verpflanzt, so würde es sich wieder zu einer vollkommenen Pflanze ergänzt haben.

Wie weit kann man nun eine solche höhere Pflanze zertheilen, ohne dass die Stücke die Fähigkeit verlieren, sich wieder zur ganzen Pflanze zu ergänzen? Giebt es bestimmte Lebenseinheiten, aus welchen sie aufgebaut gedacht werden kann, und ist sie als Aggregat dieser Individuen zu denken oder müssen wir, wie es gewöhnlich geschieht, die ganze Pflanze als ein Individuum bezeichnen und dem Begriff des Individuums entgegen annehmen, dass es sich theilen lässt?

Nach allen vorliegenden Untersuchungen kann man annehmen, dass diese letzten Einheiten, welche das Ganze reproduciren können, die einfachen Zellen sind (welche allerdings selbst wieder die Fähigkeit haben sich zu theilen) und dass nur aus rein nebensächlichen Gründen es nicht immer gelingt, aus irgend einer beliebigen einzelnen, einem Organismus entnommenen Zelle den ganzen Organismus neu entstehen zu lassen. Nichtsdestoweniger müssen wir aber den ganzen Organismus als ein Individuum betrachten, wenn wir ihn als etwas uns Aehnliches betrachten, und wir sind somit gezwungen anzunehmen, entweder dass die Individualität der einzelnen Zellen schon durch Zusammenlagerung zum Organismus verloren geht, aber sofort wieder neu entsteht, sobald man diesen zerschneidet, oder dass eine Individualität einzelner Zellen überhaupt keinen Sinn habe.

Vöchting kommt zu dem Resultate:

»Keine lebendige und wachsthumsfähige vegetative Zelle am Pflanzenkörper besitzt eine spezifische und unveränderliche Funktion. Die jeweilig verrichtende Funktion einer Zelle wird in erster Linie durch den morphologischen Ort bestimmt, den sie an der Lebenseinheit einnimmt. . . . .

»Als Lebenseinheit oder physiologisches Individuum**)

---

*) H. Vöchting, Ueber Organbildung im Pflanzenreich. Bonn, Cohen u. Sohn, 1878, pag. 99, Fig. 11.

**) »Die Forderung nach einer Trennung der morphologischen und physiologischen Individualität ist zuerst von Nägeli ausgesprochen worden. (Die Individualität in der Natur mit vorzüglicher Berücksichtigung des Pflanzenreichs. Zürich 1856. S. 185 Anm.) Für die Ausbildung der morphologischen Auffassung der Individualität

habe ich oben jedes pflanzliche Gebilde bezeichnet, welches im Stande ist, die zu seiner Erhaltung nothwendigen Organe zu erzeugen, oder welches sie schon besitzt. Dieser Gegenstand bedarf aber noch einer genaueren Besprechung. Es ist hier nämlich streng zu unterscheiden zwischen dem Wirklichen und Möglichen, dem Actuellen und Potentiellen, zwischen der Disposition zu einer Entwicklung und der letzteren selbst unter veränderten Bedingungen. — Der Zweig am Baum hat die Fähigkeit, zum Individuum zu werden, ist es aber noch nicht. Er wird es erst, wenn er vom Baume getrennt wird und nun seine eignen Wurzeln bildet. — Wie die Geschichte der Individualität lehrt, beruht auf der Vermengung des Potentiellen mit dem Actuellen ein wesentlicher Theil des fruchtlosen Streites über das pflanzliche Individuum. . . . .

»So führt also Alles zu der Annahme, dass in dem Stoff- und Kräftecomplex jeder einzelnen lebendigen vegetativen Zelle des Organismus die Möglichkeit zur Reproduktion der Totalität mit ihrer mannigfachen Gliederung gegeben ist. Man kann sagen, dass in jeder einzelnen Zelle des Organismus das Ganze implicite enthalten sei, dass das letztere gewissermaßen in jedem Einzelelement schlummere; nur muss man dabei stets im Auge behalten, dass diese Ausdrucksweise eine lediglich metaphorische Bedeutung hat. Am complexen Organismus ist jede Zelle nur Theil eines Ganzen, welcher für diesen eine bestimmte Funktion erfüllt; erst mit ihrer Isolirung hören die Beziehungen zur Totalität auf und nun treten die Bedingungen ein, vermöge deren sie sich zum Ganzen zu entwickeln strebt.«

Auch Straßburger (1880) äußert sich in ähnlichem Sinne:

»Wir müssen uns gewöhnen, das Protoplasma nicht als eine einheitliche Substanz, vielmehr als einen hochorganisirten Körper aufzufassen, oder wir stehen völlig rathlos vor den Erscheinungen des Lebens. Ist es doch Thatsache, dass ein Klümpchen Protoplasma, das Ei, nach Vereinigung mit einem andern Protoplasmatheilchen befähigt ist, den ganzen elterlichen Organismus in seinem complicirten Bau zu wiederholen. Dass die Eigenschaften eines Eies aber nicht prinzipiell verschieden sind von denjenigen des übrigen Protoplasma, dass vielmehr im Ei nur ein der Fortpflanzung besonders angepasster Protoplasmatheil vorliegt, das lehrt die Thatsache, dass auch andere Protoplasmamassen

---

hat dieser Forscher selbst das Meiste geleistet. Vergl. die genannte Schrift und: Systematische Uebersicht der Erscheinungen im Pflanzenreich. Freiburg 1853. — Ein Versuch zur Durchführung der fraglichen Sonderung wurde dann von Häckel gemacht (Generelle Morphologie. Berlin 1866. 1, S. 241 ff.). Doch werden die beiden Standpunkte hier keineswegs streng auseinander gehalten. — Ein Versuch zur experimentellen Behandlung der physiologischen Individualität ist aber, soweit mir bekannt, bisher nicht gemacht worden.«

im Organismus oft befähigt werden, denselben vollständig zu reproduciren. Besonders auffallend ist das Verhalten gesteckter Begonienblätter, das ich hier deshalb auch anführe. Bekanntlich brechen aus solchen Blättern neue Pflanzen hervor. Die mikroskopische Untersuchung zeigt nun, dass es einzelne Epidermiszellen dieser Blätter sind, welche die ganze Pflanze wiederholen; das Protoplasma einer einzigen solchen Zelle bildet somit den Ausgangspunkt für einen vollständig neuen Organismus. Da ist doch der Vorgang im Prinzip nicht verschieden von der Bildung eines Keimes aus dem Ei.«

Pflüger*) äußert sich:

»Am meisten Licht verbreitet die Wiederbildung verlorener Gliedmaßen. Wir schneiden dem Salamander einen Finger ab, es wächst ein neuer Finger; wir entfernen die Hand, den ganzen Arm . . ., es entstehen aufs Neue Hand, Arm . . . Alle Geschöpfe besitzen dies Vermögen in allerdings wechselnder Größe. Besonders stark finden wir es bei den niederen Thieren ausgebildet. Selbst den Säugethieren fehlt die Fähigkeit der Reproduktion nicht. . . .

»Wenn immer gerade das ersetzt wird, was verloren ging, so ist es klar, dass das wieder neu erzeugte Glied nicht aus einem präexistirenden Keim des Gliedes entstand. Die Wundfläche des Armstumpfes hat Nährmaterial angezogen und die Moleküle desselben organisirt zu einem Arm. Die ordnende Kraft ist aber eine Molekularkraft, die von der lebendigen Substanz des Stumpfes aus nicht in die Ferne wirken kann, sondern nur dadurch, dass sie die in die Aktivitätssphäre ihrer Moleküle gerathenden Nährmoleküle anzieht, an bestimmte Orte treibt und so gleichsam eine neue, lebendige Schicht auf sich niederschlägt. Wie nun diese neue Schicht organisirt ist, hängt offenbar von dem Gesetz der Organisation, d. h. von der Molekularanordnung und von dem chemischen Zustande in der Oberfläche ab, auf welche sich jene neue Schicht absetzte. . . . So baut sich Schicht auf Schicht, die jüngere stets das Kind der älteren, bis das Organ wieder ersetzt ist. Der Grund der Wiederersetzung liegt also darin, dass die wunde Fläche des Armstumpfes so arbeitet, wie sie es immer thut, auf die Moleküle der an sie grenzenden Schicht richtend, ordnend, organisatorisch wirkend, weshalb jedes Nährstofftheilchen, das in den Bereich desselben geräth, sofort sich einfügt dem von ihr vorgeschriebenen Gesetz.

»Hiernach ist es nicht schwer, sich zu denken, dass von einer sehr viel kleineren Oberfläche, etwa einem Ellipsoide aus sich der ganze Rumpf und Kopf erzeugen kann, wenn der Oberfläche hinreichend Nährmaterial zugeführt wird.«

---

*) Pflüger's Archiv f. Physiologie. **32**, 1.

J. v. Sachs*) macht darauf aufmerksam, dass er bereits in seinen Vorlesungen über Pflanzenphysiologie 1882 (p. 942) die Wichtigkeit der Continuität des Keimplasmas betont habe.

»Schon wiederholt bei anderen Gelegenheiten habe ich auf die bisher viel zu wenig beachtete Thatsache hingewiesen, dass die Continuität des Pflanzenlebens sich vorwiegend in der Continuität der embryonalen Substanz ausspricht. Ich habe ausführlich auseinandergesetzt, dass im normalen Verlauf eines Pflanzenlebens, selbst in dem hundertjährigen eines Baumes, die neuentstehenden Vegetationspunkte immer die Nachkommen vorausgehender Vegetationspunkte sind, dass schließlich alle die zahlreichen, aber kleinen Vegetationspunkte einer vielverzweigten Pflanze aus dem ersten Vegetationspunkte der Keimpflanze sich ableiten lassen. Dieser aber ist unmittelbar ein Ueberrest von der Substanz der befruchteten Eizelle, oder von dem was ich die embryonale Substanz nenne. Die Frage ist nun, ob auch die embryonale Substanz der Eizelle selbst diese Continuität fortsetzt, und diese Frage muß mit einem entschiedenen Ja beantwortet werden: die unzähligen sorgfältigen embryologischen Untersuchungen der letzten vierzig Jahre lassen keinen Zweifel darüber, dass sowohl die Eizellen wie auch Spermatozoiden und Pollenkörner aus Mutterzellen entstehen, welche ganz direkte Descendenten von Vegetationspunkten sind, aus denen die sie erzeugenden umfangreicheren Geschlechtsorgane hervorgehen; zumal neueste Beobachtungen von Göbel betonen ausdrücklich, dass schon in den frühesten Jugendzuständen die Zellen, aus welchen die eigentlichen Sexualzellen hervorgehen werden, an der materiellen Beschaffenheit ihres Inhaltes zu erkennen sind, zu einer Zeit, wo das sie umgebende Gewebe noch ganz den Charakter des sogenannten Urmeristems oder des embryonalen Gewebes der Vegetationspunkte besitzt. Die Diffenzirung der beiden Sexualprodukte beginnt also im Innern von Vegetationspunkten, das Produkt der sexuellen Vereinigung ist ein Embryo, dessen Gewebemasse mit der eines Vegetationspunktes identisch ist und aus welcher die ersten Vegetationspunkte der neuen Pflanze als Ueberreste abzuleiten sind. So wenig wie die ungeschlechtliche Fortpflanzung ist auch die sexuelle dazu berufen, im strengsten Sinne des Wortes einen neuen Organismus zu produciren; die Elemente, aus denen dieser entsteht, sind selbst nur Produkte der embryonalen Substanz einer früheren Pflanze und schließlich können wir sagen: das was sich seit dem Beginn des organischen Lebens auf der Erde continuirlich immerfort in dem ewigen Wechsel aller Gestaltungen, in dem beständigen Wechsel von Leben und Tod lebendig erhalten und sich immerfort regenerirt

*) Naturwissenschaftliche Rundschau. 1886, 33.

hat, das ist die embryonale Substanz der Vegetationspunkte, die in bestimmten Fällen sich in männliche und weibliche differenzirt, um sich dann wieder zu vereinigen. In diesen winzig kleinen Stoffmassen hat sich das organische Leben in dem langwierigen Verlaufe der geologischen Epochen beständig selbst erhalten; diejenigen Theile der Pflanzen, welche sich dem Auge unmittelbar darbieten, die ausgewachsenen Wurzeln, Sprossaxen, Blätter, die Holzmassen u. s. w., dies alles sind Produkte jener embryonalen Substanz, die sich beständig regenerirt, während diese ihre Produkte zwar an Masse millionenfach sie überwiegen, aber keiner Regeneration fähig sind; sie sind es nicht, in denen sich die Continuität des organischen Lebens erhält, aber sie sind es, die durch ihre gemeinsame Arbeit den Assimilationsprozess und den Stoffwechsel hervorrufen, und ein sehr kleines Quantum der Substanz, die sie zu ihrem Wachsthum nicht selbst verbrauchen, wird zur Ernährung der embryonalen Substanz der Vegetationspunkte und Sexualzellen benutzt.«

Besonders große Schwierigkeiten bereitet der Theorie die Erklärung der Bedeutung der Ausstoßung des Richtungskörperchens aus den Eizellen vor der Befruchtung. Nach Minot und Balfour besteht der Zweck desselben in einer Ausscheidung der männlichen Substanz aus der Eizelle, welcher bei der Bildung der Spermatozoen eine analoge Ausscheidung weiblicher Substanz entspräche.

Derselben Ansicht ist van Beneden*).

Nach Weißmann**) dagegen ist das Keimplasma in männlichen und weiblichen Keimzellen identisch.

Die Annahme von Minot, Balfour und van Beneden, dass die Ausstoßung des Richtungskörperchens aus dem Ei die Entfernung männlicher Kernsubstanz bezwecke, ließ erwarten, dass bei parthenogenetisch d. h. ohne Befruchtung sich entwickelnden Eiern eine solche Ausstoßung nicht stattfinden werde. Eine Beobachtung von Grobben erwies indess diese Erwartung als unrichtig.

Nach Weißmann***) hat deshalb die Erscheinung nur die Bedeutung der Ausstoßung von überflüssigem Kernplasma.

Um einzusehen, inwiefern ein Theil des Protoplasma überflüssig werden kann, ist es nöthig, den Vorgang der Befruchtung näher zu betrachten. Vereinigen sich Eikern und Spermakern, so treten die Kern-

*) Arch. de Biolog. **4**, 264.

) Die Continuität des Keimplasmas als Grundlage einer Theorie der Vererbung. Jena 1885. Siehe auch O. Schultze, Zeitschr. f. wissensch. Zoolog. 1887, **45, 177 und Blochmann, Morph. Jahrb. 1887, **12**, 544.

***) Ueber die Zahl der Richtungskörper und über ihre Bedeutung für die Vererbung. Jena 1887.

schleifen beider zunächst einfach neben einander. Erfolgt nun die erste Theilung, so spaltet sich jede Kernschleife und beide Tochterzellen erhalten somit die Hälfte der mütterlichen und väterlichen Kernschleifen. Würde sich nun der Prozess in gleicher Weise fortsetzen, so enthielte jede Zelle gleichviel von väterlicher und mütterlicher Substanz; würde aber eine Theilung in der Art möglich sein, dass sich die Kernfäden nicht der Länge, sondern der Quere nach theilen, so würde ein Vorherrschen der einen oder andern möglich sein. Weißmann nimmt letzteres an und erklärt dadurch die Zufälligkeiten der Vererbung, welche sich darin äußern, dass bald mütterliche, bald väterliche Eigenschaften, bald auch solche älterer Ahnen vorwiegend werden. Würde sich die Theilung immer gleichmäßig fortsetzen, so müsste jede Zelle Theile sämmtlicher Ahnen in sich enthalten, was unbeschränkte Theilbarkeit des Keimplasmas voraussetzen würde. Vermuthlich ist diese im Gegentheil sehr beschränkt, und zeitweise werden die nicht mehr weiter theilbaren Reste von Richtungskörperchen ausgestoßen. Bei den Samenzellen erfolgt nach Weißmann eine Reduktions-Quertheilung der Kernfäden wahrscheinlich bei der Samenbildung, welcher eine vielfache Zelltheilung vorhergeht, so dass nicht alle Spermatozoen gleichwerthig wären. In Folge dieser Ausstoßung von Protoplasmatheilen, welche gewisse Vererbungsfähigkeiten besitzen, erscheint die Variabilität der Arten gesichert, die entstehenden Individuen werden niemals völlig gleich werden, was bei der parthenogenetischen Fortpflanzung nicht der Fall ist.

In einer späteren gemeinschaftlich mit Ishikawa*) ausgeführten Arbeit führt Weißmann den Nachweis, dass bei parthenogenetisch sich entwickelnden Eiern nur ein Richtungskörperchen ausgestoßen wird, während bei befruchtungsbedürftigen sich der Vorgang wiederholt, also zwei solche Körperchen ausgeschieden werden. Vielleicht lässt sich dies so deuten, dass bei befruchtungsbedürftigen Eiern die Ausstoßung des zweiten Richtungskörperchens die eben dargelegte Bedeutung hat, die des ersten die Ausscheidung von Material bezweckt, welches überhaupt zur Befruchtung unnöthig ist und dieselbe stören würde.

Bei parthenogenetischer Fortpflanzung würden ebenso durch die Ausstoßung des einzigen Richtungskörperchens nur die Protoplasmatheile beseitigt, welche speciell die Eibildung besorgten und für die Fortpflanzung unnöthig sind.

Denkt man sich die Theilung des Keimplasmas immer weiter und weiter fortgesetzt und bedenkt, dass jedes solche kleinste Theilchen die Fähigkeit besitzt, wieder Individuen gleicher Art zu erzeugen, so fällt

---

*) Ber. d. naturf. Ges. zu Freib. 1887, **3**, 1.

uns sofort eine unläugbare Analogie mit Krystallen in die Augen. Auch ein Bruchstück eines Krystalls in eine geeignete Nährflüssigkeit, eine übersättigte Lösung eingebracht, vermag wieder einen eben so großen und ebenso beschaffenen Krystall zu erzeugen, wie derjenige, von welchem es abgeschlagen wurde, und auch ein Bruchstück des neuen Krystalls hat wieder dieselbe Eigenschaft und so in infinitum.

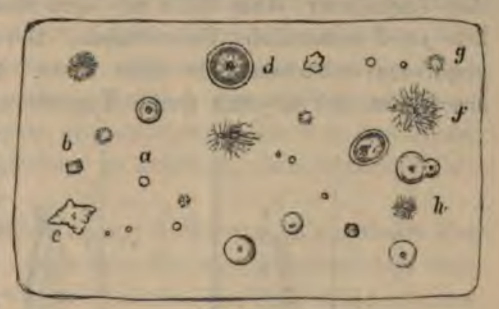


Fig. 576.

Um die Analogie noch mehr hervortreten zu lassen, habe ich einige Abbildungen von Bakteriencolonien (aus Flügge, Mikroorganismen) hier beigefügt.

Fig. 576 zeigt verschiedene Bakteriencolonien auf einer Gelatineplatte, dadurch erhalten, dass man eine Mischung von mit verschiedenen Bakterienarten erfüllten Flüssigkeiten herstellte, dieselbe sehr stark verdünnte, eine kleine Menge davon der durch Erwärmen auf 30° verflüssigten Nährgelatine zusetzte und nun diese auf einer Glasplatte ausgebreitet erstarren ließ.

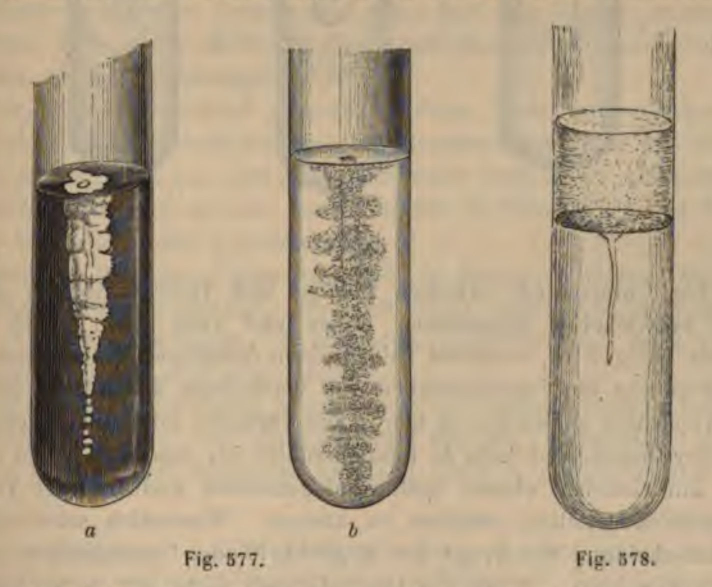


Fig. 577. Fig. 578.

Die Figg. 577 und 578 zeigen verschiedene Bakterienculturen, erhalten, indem man in Nährgelatine, welche in einem Reagenzglas erstarrt war, durch Einstechen mit einer Nadel die betreffende Bakterienart einimpfte.

Die Fig. 579 zeigt ähnlich durch Aufstreichen mittelst einer Nadel auf die Gelatineoberfläche (in einem schief liegenden Reagenzglas) erzeugte Bakterienculturen.

Auch v. Sachs*) vergleicht, wie schon früher oftmals geschehen**), das Wachsthum einer Zelle mit dem eines Krystalls. Er findet namentlich zwei wesentliche Unterschiede. Der Krystall kann durch generatio aequivoca entstehen, die Zelle nicht. Die Zelle wächst durch Intussusception, der Krystall durch Apposition.

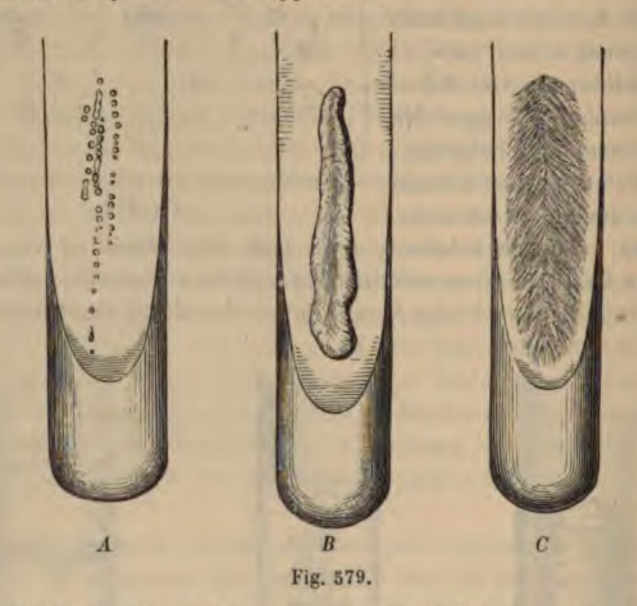


Fig. 579.

Ein Unterschied zwischen Pflanze und Thier lässt sich nur bei höher entwickelten Organismen finden und zwar darin, dass erstere niemals fertig wird, während Thiere einen definitiven Zustand erreichen.

Was nun die Verschiedenheit von Wachsthum durch Intussusception und Apposition anbetrifft, so lehren die Versuche mit künstlichen Zellen, dass der Unterschied kein so fundamentaler ist, um nicht hoffen zu können, ihn vielleicht einmal später bei genauerer Kenntnis der Vorgänge in natürlichen Zellen erklären zu können. Wesentlich schwieriger ist die Entscheidung der Frage der Möglichkeit oder Unmöglichkeit der generatio aequivoca. Wenn die Unmöglichkeit nicht nur vermuthet, sondern exakt bewiesen wäre, so könnte man sagen, sie sei bedingt durch gewisse Configurationen von Materien, die sich auf natürliche Weise nicht bilden können, sondern nur durch Einwirkung übernatürlicher

*) Pflanzenphysiologie, pag. 500.

**) Es sei hier an den Homunculus in Goethe's Faust, II. Theil, erinnert.

Kräfte, die im Uebrigen weiter nicht in den Gang der Naturerscheinungen eingreifen, oder es existire in den Organismen außer Materie und Energie noch ein drittes Agens, eine Seele, welche ebenfalls fortwährend bestimmend in den Verlauf der Vorgänge eingreift.

Die Berechtigung solcher Annahmen wird von Manchen ebenso entschieden verneint, wie von Anderen bejaht. Bereits Schleiden z. B. glaubte geradezu den Satz aufstellen zu können: »Unter die allgemeinste naturwissenschaftliche Aufgabe, allen Wechsel der Erscheinungen auf Bewegung zurückzuführen und nach mathematischen Gesetzen aus Grundkräften der Anziehung und Abstoßung zu erklären, fällt auch die Construktion des Bildungstriebes«*).

Der am meisten naturgemäße Weg zur Aufklärung über diesen Cardinalpunkt scheint der zu sein, dass man die anorganischen und organischen Gebilde da vergleicht, wo sie einander am ähnlichsten werden. Ein auch nur oberflächlicher Ueberblick zeigt uns, dass, wie sich Reynolds ausdrückt, der Materie »dimensionale Eigenschaften« zukommen.

So bemerkt z. B. Daubrée**), indem er ein Modell zur Nachahmung der Faltungen der Erdrinde im Kleinen herzustellen sucht:

»Wenn man diesen Fragen nahe tritt, darf man keinen Augenblick vergessen, dass in der Mechanik die Aehnlichkeitsverhältnisse ganz andere sind, als in der Geometrie.

»Der klare Unterschied zwischen beiden Arten von Aehnlichkeit, auf welche Galilei zuerst bei seinen Untersuchungen über das Gleichgewicht gerader und mit Gewichten belasteter Balken die Aufmerksamkeit gelenkt hat, war später, besonders für Bertrand***) und Phillips†), Gegenstand der Untersuchung.«

Aehnliche Beispiele ließen sich noch in Menge anführen. Man hat Dampfmaschinchen construirt, die sich unter einen Fingerhut stellen lassen und Riesenmaschinen von der Größe eines Hauses. Nach beiden Richtungen giebt es aber eine Grenze.

Mathematisch genommen können wir uns einen Krystall groß wie einen Berg und klein wie ein Bakterium denken. Thatsächlich haben aber die sich wirklich bildenden Krystalle nicht so außerordentlich ver-

---

*) Siehe darüber: J. F. Blumenbach, Ueber den Bildungstrieb und das Zeugungsgeschäfte. Göttingen 1781; Reil, Von der Lebenskraft, Reil's Archiv f. Physiologie. Halle 1796, **1.** p. 66 ff.; Schleiden, Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik. 2. Aufl. Leipzig 1845. **1,** 53; J. A. Knight, Phil. Trans. 1806, **1,** 99; Hofmeister, Allgemeine Morphologie der Gewächse. Leipzig 1868, p. 579; v. Sachs, Pflanzenphysiologie. Leipzig 1882.

**) Experimentalgeologie, pag. 221.

***) Journ. de l'École polytechnique. Heft 32.

†) Mémoires de l'Académie des sciences. **28,** 1873.

schiedene Dimensionen, ja es genügt für die meisten Fälle schon eine 100fache Vergrößerung des Mikroskops, um die sich bei Niederschlägen bildenden kleinsten Kryställchen deutlich wahrnehmen und ihre Form genau bestimmen zu können. Könnten wir unsern Körper verkleinern und die Krystalllinse unseres Auges durch das Linsensystem eines Mikroskops ersetzen, so würde uns die Welt in einem ganz anderen Lichte erscheinen. Nirgends Schmutz und Unsauberkeit, wohin wir sehen glänzend durchsichtige Edelsteine in den zierlichsten Formen, große Felsblöcke aus dem klarsten, mannigfach gefärbten Glase, riesige mit wässriger Flüssigkeit und lebendem Schleim gefüllte zellige Behälter, kurz wir würden uns in eine ganz andere Welt versetzt glauben und meinen, Wunder zu sehen, gegen welche diejenigen der Märchen von »Tausend und einer Nacht« gar nicht in Betracht kommen.

Wenn wir nun weiter die kleinsten Organismen, die Bakterien*), deren einige in Fig. 580 abgebildet sind, betrachten, so fällt jedenfalls der Mangel aller der feinen und künstlich gebauten Gliedmaßen auf, die wir bei höher organisirten Wesen annehmen, und es scheint nicht ganz unberechtigt, wenn wir davon sprechen, dass mit Verringerung der Dimensionen eine immer größere Annäherung an die Bildungen der anorganischen Natur, an künstliche Zellen und Krystalle eintritt.

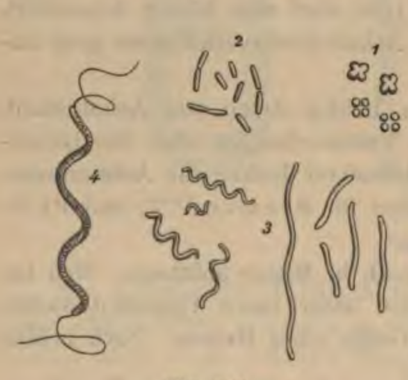


Fig. 580.

Sollten diese dimensionalen Eigenschaften der Materie nicht einen Grund darin haben, dass die Materie nicht unbeschränkt theilbar ist, sondern vielmehr aus letzten Elementen, Atomen, besteht, aus denen sich die Elemente der organischen Zelle eben so wohl wie die Bausteine des Krystalls in ähnlicher Weise zusammensetzen, wie ein hoch organisirter Organismus aus einfachen unscheinbaren und doch bis zu gewissem Grade freie Individuen darstellenden Zellen?

Wir sind zu einer solchen Annahme einer atomistischen Constitution der Materie bereits auf anderem Wege gelangt und haben gesehen, wie große Schwierigkeiten sich derselben schon dort entgegenstellen, trotz der großen Wahrscheinlichkeit, die wir ihr zuschreiben möchten. Versuchen wir sie nun gar auf die Welt der Organismen anzuwenden, so wachsen die Schwierigkeiten ins Ungeheure.

*) Siehe Flügge, Die Mikroorganismen, 1886, und De Bary, Vorlesungen über Bakterien. Leipzig, W. Engelmann, 1887.

Schon allein die Entstehung der unendlich mannigfachen Arten von Geschöpfen, deren Organisation so wunderbar den einzelnen Zwecken, denen sie dienen soll, angepasst ist, bietet trotz der mächtigen Beihülfe der Descendenztheorie dem Atomtheoretiker ganz unüberwindliche Schwierigkeiten*). Kann man wirklich alles dies erklären lediglich durch Zusammenstöße elastischer Bälle, wie die kinetische Gastheorie annimmt?

Mit einigem Zwang kann man allerdings in der Concurrenz der Moleküle oder dem Kampfe ums Dasein unter den Molekülen, wie Pfaundler**) die Dissociationserscheinungen bezeichnet, eine gewisse Analogie finden. Pfaundler selbst schließt mit den Worten:

»Die Bewegungen der Moleküle erfolgen vielfach so, als wären sie sich eines Zweckes bewusst, oder von einer Idee geleitet; das sind sie natürlich nicht, doch folgen sie, wie es scheint, alle einem Gesetze, dem der Vermehrung der Entropie.

»Sollte nicht auch der Physiolog in diesem Wechselspiel der Moleküle die Erklärung finden für die Veränderung der Organe bei ihrer Anpassung an neue Verhältnisse oder neue Aufgaben?«

Maxwell äußert sich über diese Frage:

»Ein Würfel, dessen Kante gleich $^1/_{4000}$ Millimeter ist, kann als das kleinste Objekt gelten, welches heutzutage für einen Beobachter wahrnehmbar ist. Ein solcher Würfel würde 60 bis 100 Millionen Moleküle Sauerstoff oder Stickstoff enthalten. Da nun die Moleküle organisirter Substanzen durchschnittlich ungefähr 50 einfachere Atome enthalten, so können wir annehmen, dass das kleinste unter dem Mikroskop sichtbare Theilchen ungefähr zwei Millionen Moleküle organischer Materie enthält. Mindestens die Hälfte von jedem lebenden Organismus besteht aus Wasser. Daher enthält das kleinste unter dem Mikroskop sichtbare lebende Wesen nicht mehr, als etwa eine Million organischer Moleküle. Von einigen äußerst einfachen Organismen kann man annehmen, dass sie aus nicht mehr als einer Million ähnlicher Moleküle zusammengesetzt sind. Dagegen kann eine so geringe Zahl unmöglich hinreichend sein, um Wesen hervorzubringen, die ein ganzes System specialisirter Organe besitzen. . . .

»Wir wissen, dass ein mikroskopischer Keim fähig ist, sich zu einem hoch organisirten Thier zu entwickeln. Aus einem andern, ebenfalls mikroskopischen Keim entwickelt sich ein ganz anderes Thier. Entspringen die sämmtlichen Unterschiede, die wir an den beiden Thieren beobachten, aus einem Unterschied in der Struktur beider Keime? Wenn

*) Vergl. auch Preyer, Ueber die Erforschung des Lebens. Jena 1873; Scheidemacher, Seelenleben und Gehirnthätigkeit. 1876.

**) Pogg. Ann. Jubelband, 1874.

wir dies für möglich erklären, werden uns die Anhänger der Theorie der Pangenese zumuthen, noch viel größere Wunder zu glauben. Denn nach dieser Theorie ist der mikroskopische Keim nicht bloß ein individueller, sondern ein repräsentativer Körper, der Glieder aus allen Linien des weitverzweigten Stammbaums der Ahnen enthält. Die Anzahl dieser Glieder ist vollkommen ausreichend, um nicht nur die erblichen Merkmale aller Organe des Körpers und jede Lebensgewohnheit des Thieres, sondern auch noch einen Vorrath latenter Keimchen zu liefern, die in unthätigem Zustand von Keim zu Keim übergehen, bis schließlich die von ihm repräsentirte Eigenschaft der Ahnen in einem späten Nachkommen wieder neu belebt wird.

»Es ist schwer, sich eine Vorstellung davon zu machen, wie ein so kleiner und aller Struktur entbehrender Körper wie ein Keim der Sitz einer ganzen Welt von Wundern sein soll. Diese Schwierigkeit haben einige Vertreter dieser Erblichkeitstheorie durch den Gebrauch der Bezeichnung »strukturloser Keim« zu umgehen versucht*). Ein materielles System kann sich aber von einem anderen nur durch die Configuration und die Bewegung unterscheiden, die es in einem bestimmten Augenblick hat. Wenn man daher die Verschiedenheit der Funktion und der Entwicklung von Keimen ohne Annahme von Strukturdifferenzen erklärt, so nimmt man damit an, dass die Eigenschaften eines Keims nicht die eines rein materiellen Systems sind.«

*) »Vergl. F. Galton, On Blood Relationship; Proc. Roy. Soc. 13. Juni 1872.«

Anhang.
Ueber Krystallanalyse.

1. Chemische Analyse.

a) Mikrophysikalische Methoden.

Ein Merkmal, welches in vollkommenster Weise zur Unterscheidung eines Stoffes von andern, somit zur chemischen Analyse verwerthet werden kann, ist die Krystallstruktur, die in der regelmäßigen Form, in welcher sich krystallisirbare Körper aus Lösungen ausscheiden, ihren anschaulichsten Ausdruck findet. Während andere zahlenmäßig fixirbare Merkmale in der Regel nur einen einzigen Zahlenwerth liefern, giebt die Krystallform mindestens drei von einander unabhängige Zahlen, häufig aber noch mehr, und besitzt somit ein erheblich größeres Gewicht, als selbst ein sehr scharf bestimmbares anderes Merkmal.

Bei dieser Sachlage mag es auffallend erscheinen, dass bei chemischen Analysen die Krystallform meist so gut wie gar nicht in Betracht gezogen wird*). Ein Versuch in dieser Richtung wird indess bald die näheren Gründe dafür erkennen lassen, denn die Bestimmung einer Krystallform ist eine Aufgabe, die an Umständlichkeit und Schwierigkeit alle übrigen Bestimmungen so weit übertrifft, dass man trotz der Vortheile, welche sie bieten könnte, gern darauf verzichtet.

Selbst verschiedenen Systemen angehörige Krystalle sehen sich ja oft so täuschend ähnlich, dass nur eine ganz exakte Bestimmung der Winkel und eingehende optische Untersuchungen zu der gewünschten Klarheit, namentlich zur sicheren Unterscheidung zweier ähnlich kry-

---

*) Bei der Bestimmung der in der Natur vorkommenden chemischen Verbindungen (Mineralien) spielt allerdings bekanntlich die Krystallographie eine große Rolle.

stallisirenden Verbindungen führen können. Beide Bestimmungen erfordern aber nicht nur ausgezeichnete Instrumente, sondern auch ziemlich beträchtlichen Aufwand an Zeit, und was das allergrößte Hindernis, sie werden oft geradezu unmöglich, wenn es nicht gelingt, vollkommen ausgebildete Krystalle der betreffenden Substanzen zu erhalten. Gerade diese letzte Schwierigkeit macht die Krystallmessung zum Gebrauch für die gewöhnliche chemische Analyse fast völlig unbrauchbar. Um solche regelmäßige Krystalle zu erhalten, braucht man mit wenigen Ausnahmen einerseits eine recht beträchtliche lange Zeit, und in sehr vielen Fällen können trotz aller Mühe gut ausgebildete Krystalle überhaupt auf keine Weise erhalten werden. In der Regel sind die Krystalle, die z. B. bei der chemischen Ausfällung einer Substanz aus einer Lösung oder beim Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden, außerordentlich klein und nur mittelst des Mikroskops erkennbar. Es fehlt uns somit jedes Mittel, sie anzufassen nnd so zu drehen, dass wir nach der gewöhnlichen optischen Methode ihre Winkel messen könnten, und die andere Art der Messung, mittelst der Mikrogoniometer*), lässt an Zuverlässigkeit sehr viel zu wünschen.

Versuche, lediglich aus den verzerrten Formen und verschiedenen Ansichten, welche die direkte mikroskopische Beobachtung einer Krystallisation ergiebt, etwas über die Natur der krystallisirten Substanz zu erfahren, sind sehr oft aufgenommen, aber ebenso oft wieder fallen gelassen worden.

Ehrenberg**) äußert sich darüber:

»In den ersten Zeiten des Mikroskops hat man die Krystallisationen sehr aufmerksam und sorgfältig beobachtet, weil sie mit dem Wechsel der thierischen Feuchtigkeiten, welcher damals in der theoretischen Medicin in hohem Ansehen stand, in direkter Beziehung zu stehen schienen. Fast alle mikroskopischen Beobachter, von Leuwenhoek bis auf Gleichen haben ihre Schriften damit erfüllt und viele Zeichnungen geliefert, die wohl die Revision eines speziellen Krystallologen verdienten. Man suchte damals besonders spezifische Charaktere für die Flüssigkeiten in jenen Krystallen, und es ist gar nicht zu leugnen, dass die scheinbar gleichartigsten Salze, in verschiedenen Flüssigkeiten aufgelöst, beim Verdunsten der letzteren, unter dem Mikroskop gar oft ganz bestimmte und eigenthümliche Formen zusammengesetzter oder zersplitterter (dendritischer) Krystallisa-

---

*) Ueber krystallographische Bestimmungen unter dem Mikroskop siehe Carl Schmidt, Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Exkrete des thierischen Organismus. Mitau u. Leipzig 1846, p. 23, und Harting, Mikroskop. Braunschweig 1866. **2**, p. 162.

) Pogg. Ann. 1835, **36, 237.

tionen zeigen, so das in den verschiedenen Blutarten aufgelöste sogenannte Kochsalz u. s. w.

»Auch mich haben diese Verhältnisse beschäftigt, aber die Mühe hat sich nicht durch Auffinden klarer Principien belohnt. Ich muss das gewiss einst fruchtbare Feld umsichtigeren Beobachtern wahrscheinlich überlassen.«

Auch später hat man nur für einzelne ganz spezielle Zwecke einigen Vortheil aus der Beobachtung mikroskopischer Krystallisationen gezogen, besonders für technische, polizeiliche und gerichtliche chemische Analysen*), wo es sich darum handelte, jedes verfügbare Hülfsmittel beizuziehen und wo andere Methoden zuweilen überhaupt nicht zur Anwendung gebracht werden konnten.

Hierher gehört beispielsweise die Untersuchung von Blutflecken, wobei die mikroskopischen Blutkrystalle sichere Anhaltspunkte geben können.



Fig. 581.

Fig. 581 zeigt: *a*. Blutkrystalle aus dem Venenblut des Menschen, *b*. aus der Milzvene, *c*. aus dem Herzblut der Katze, *d*, aus der Halsvene des Meerschweinchens, *e*. vom Hamster, *f*. aus der Jugularis des Eichhörnchens.

Um solche Krystalle zu erhalten, lässt man einen Tropfen Blut auf einer Glasplatte einige Minuten stehen, verdünnt ihn mit Wasser, setzt ein Deckglas auf und überlässt ihn der Verdunstung.

Durch Behandeln von frischem Blut mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol, 4 Theilen Aether und $^1/_{16}$ Theil Oxalsäure entstehen beim Auf-

*) Eine Uebersicht der bei physiologisch-chemischen mikroskopischen Untersuchungen am häufigsten auftretenden Krystallisationen giebt O. Funke, Atlas der physiologischen Chemie. Leipzig 1853 u. 1858, und Robin et Verdeil, Traité de Chimie anatomique et physiologique. 3 Vol. Paris 1853. Eine Auswahl findet sich auch in Harting, Das Mikroskop. Braunschweig 1866, **2**, p. 168 u. ff.; Frey, Das Mikroskop. Leipzig 1886; W. Schmid, Anleitung zu sanitärisch- und polizeilich-chemischen Untersuchungen. Zürich 1878; H. Klencke, Lexikon der Verfälschungen, und in verschiedenen ähnlichen analytisch-chemischen Werken.

bewahren der Flüssigkeit in einer verschlossenen Glasflasche die in Figg. 582 und 583 dargestellten Krystalle von Chlorwasserstoff-Hämatin.

Eine sehr scharfe Reaktion auf frisches oder altes Blut bilden insbesondere die Häminkrystalle, welche entstehen, wenn das eingetrocknete



Fig. 582.



Fig. 583.

Blut in viel Eisessig aufgelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen wird. (Fig. 584.)



Fig. 584.

Ein anderes hierher gehöriges Beispiel ist die **mikrochemische Analyse des Trinkwassers**. Ein zweckmäßiges Verfahren dazu ist von **Fischer***) angegeben. Ein Glasring von etwa 10 bis 12 mm Höhe und 15 mm Durchmesser, durch Absprengen von einer Glasröhre von diesem Durchmesser erhalten, an beiden Enden gut abgeschliffen und mit etwas Stearin auf einen Objektträger aufgeklebt, bildet mit diesem ein kleines Näpfchen. Dasselbe wird mit 1 ccm des zu untersuchenden Wassers gefüllt, nachdem es zuvor mehrmals damit ausgespült worden war, und nun über Schwefelsäure unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht. Sobald alles Wasser verdunstet ist, entfernt man den Glasring und beobachtet den auf dem Objektträger übrig gebliebenen Rückstand des Wassers mit dem Mikroskop. Nach einiger Uebung sind die darin befindlichen Salze an ihren Krystall-

*) Das Trinkwasser etc. Hannover 1873.

formen, sowie auch durch Reagentien zu erkennen, wie auch etwaige Organismen.

Ein drittes Beispiel bietet in gewissen Fällen der Nachweis von Vergiftungen. Ueber einen besonders interessanten Fall dieser Art berichtet E. S. Dana*). Es handelte sich um eine Arsenikvergiftung; man wünschte aber den näheren Nachweis, aus welchem Geschäft der betreffende Arsenik bezogen worden war.

Da sich Arsenik nur sehr schwer löst, so fand sich im Mageninhalte noch eine kleine Quantität von fast unverändertem Arsenik vor. Weil dieser nun in verschiedenen Fabriken in verschiedener Weise hergestellt wird, sei es durch Pulverisiren von glasiger arseniger Säure, die sich erst später in krystallinische verwandelt oder von grobkrystallinischen Krusten oder von feinem krystallinischen Staub, wie er bei rascher Condensation des Dampfes entsteht, so war es möglich, aus der Beschaffenheit der krystallinischen Körnchen zu ermitteln, in welcher Fabrik der Arsenik hergestellt worden war.

Weitere Dienste leistet das Mikroskop in Verbindung mit dem Löthrohr bei der Mineralanalyse.

G. Rose**), Wunder, Knop u. A. haben mannigfache Versuche gemacht, die in den sogenannten Löthrohrperlen d. h. kleinen Mengen von Glasflüssen, die auf einer Oese von feinem Platindraht in der Löthrohrflamme erhitzt werden, auftretenden Kryställchen zu analytischen Zwecken zu verwerthen. Es zeigte sich dabei, dass ein und derselbe Stoff unter verschiedenen Verhältnissen z. B. je nach der Art der Erhitzung der Perle in verschiedener Weise als krystallisirte Ausscheidung erscheinen könne, z. B. Eisen sowohl in den rhomboedrischen Kryställchen des Eisenglanzes, wie auch den regulären Oktaedern des Magneteisenerzes, die Titansäure in den tetragonalen Pyramiden des Anatas und in den prismatischen Formen des Rutil. Erstere trat auf, wenn die klare titansäurehaltige Phosphorsalzperle an der äußersten Spitze der blauen Flamme erhitzt wurde, letztere wenn die Perle heiß mit Titansäure gesättigt und nur in der leuchtenden Flamme erhitzt wurde.

Es ist somit die Möglichkeit geboten, denselben Stoff eventuell durch verschiedene Proben nachzuweisen.

H. Vogel***) bediente sich des Mikroskops zum Studium der chemischen Veränderungen der Silbersalze.

»Ich löste 1 g $AgNO_3$ in 15 bis 20 g Wasser, fügte dazu 20 ccm Kalilauge, deren Kaligehalt 1,36 betrug, löste den dadurch erzeugten

*) E. S. Dana, Zeitschr. f. Kryst. **5**, 1881, p. 609. Mikroskopische Untersuchung der käuflichen arsenigen Säure.

**) Ber. d. Berl. Akad. 1867, p. 129 u. 450.

***) Pogg. Ann. **118**, 145, 1863.

Niederschlag von Silberoxyd durch Zutröpfeln von möglichst wenig Ammoniak wieder auf und verdünnte auf 100 ccm.

»Bringt man einige Tropfen dieser Silberflüssigkeit auf ein Uhrglas, und betrachtet sie unter dem Mikroskop, so erscheinen in wenigen Minuten violette Kryställchen von Silberoxyd und später gelbe Nadeln von Silbercarbonat. Die ersteren erscheinen:

a) als zahlreiche auf der Oberfläche schwimmende Sterne, die nach und nach an Größe zunehmen. . . .

b) am Grunde des Glases zahlreiche aus drei sich rechtwinklig durchschneidenden Armen bestehende Kreuze . . .

c) dreistrahlige Sterne, deren Strahlen sich unter Winkeln von 120° schneiden . . .

d) sechsstrahlige Sterne, welche wie zwei durcheinander gewachsene Tetraeder erscheinen, die um den Winkel von 60° gegen einander gedreht sind. . . .

»Lässt man diese violetten Kryställchen im Lichte liegen, so werden sie bald dunkler und endlich schwarz. Unter Wasser ist diese Veränderung mit einer Gasentwicklung begleitet. Die Form der Krystalle wird hierbei nicht geändert, wohl aber ihr chemisches Verhalten. Während nämlich frisches Silberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure ein weißes oder nur sehr schwach violett gefärbtes Pulver liefert, färben sich die durch das Licht veränderten Krystalle damit intensiv violett und liefern so ein Chlorsilber, das mit dem durchs Licht veränderten Chlorsilber die auffallendste Aehnlichkeit hat und auch dieselben Reaktionen zeigt. . . . Hieraus folgt, dass dieses so erzeugte Chlorsilber ebensogut wie das durchs Licht gebräunte Silberchlorid enthält, das seinen Ursprung einem Gehalt an Silberoxydul verdankt. . . .

»Die gelben Nadeln des später erscheinenden kohlensauren Silberoxyds zeigen folgende Formen:

a) Lange, theils einzeln liegende, theils sich regellos durchkreuzende keulenförmige Nadeln, deren stumpferes Ende oft durch zwei Flächen zugeschärft ist, die einen Winkel von 120° mit einander bilden.

b) Langgezogene regelmäßig sechsseitige Tafeln, oft mit abgestumpften Ecken und zarter Längsstreifung und rhombenförmige Tafeln, deren stumpfer Winkel 120° beträgt. Diese Tafeln sind oft in der Richtung ihrer längeren Diagonale aneinander gereiht, und zeigen nicht selten gerade Abstumpfungen der Winkel.

c) Federförmige Gestalten. . . .

d) Rhomboeder. Diese bilden sich am häufigsten aus der Lösung des reinen Silberoxyds in Ammoniak. Sie saßen mit der Endecke auf dem Glase, auf dem sie sich gebildet hatten, fest. Der Winkel der Rhomboeder kommt, wie man durch Vergleichung mit einem Kalkspath-

modell beobachten kann, dem Kalkspathwinkel sehr nahe, was mich aber keineswegs veranlasst, beide Körper für isomorph zu erklären. Mitunter beobachtete ich auch das erste stumpfere Rhomboeder und regelmäßige dreiseitige Tafeln, die jedenfalls Rhomboederabschnitte sind.«

Versuche exakter mikroskopischer Krystallbestimmungen wurden zuerst von Schmidt*) gemacht. Er selbst äußert sich darüber:

»Genauere krystallographische Bestimmungen werden in der organischen Chemie ein täglich fühlbareres Desiderat. Atomvolum, spezifische Wärme, Dichtigkeit, Schmelz- und Siedepunkt versprechen uns die wichtigsten Aufschlüsse über die wahre Constitution der Verbindungen zusammengesetzter Radikale; um wie viel mehr werden uns genaue mathematische Definitionen der Formverhältnisse liefern, deren Kenntnis und Combination wir bereits die erfolgreiche Lehre des Isomorphismus, die Thatsachen des Di- und Polymorphismus verdanken . . . . Alle diese Punkte sind von höchstem Interesse; sie sind bei jeder Untersuchungsreihe gelegentlich leicht experimentell zu erörtern, während die Aufgabe für sich unternommen, die Kräfte des Einzelnen bei weitem übersteigt — durch gelegentliches Zusammenwirken Aller wird binnen ein paar Jahren das nöthige Material in Specialbestimmungen zusammengebracht — der Einzelne braucht ein Menschenalter, um nur die Grundsteine zu beschaffen und zu ordnen.

»Ein wesentliches Hindernis bot bisher die mikroskopische Kleinheit oder außerordentliche Zersetzbarkeit der größeren hierher gehörigen Krystalle beim Aussetzen an die Luft oder bei der Befestigung des Krystalls auf der Axe des Reflexionsgoniometers, Manipulation, Erwärmen, Druck der berührenden Hand etc. Es gelang mir, beide Uebelstände durch eine einfache Messungs- und Berechnungsmethode zu eliminiren, die bei gut gebildeten Krystallindividuen von $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}'''$ vollkommen die Sicherheit reflexionsgoniometrischer Bestimmungen gestattet**).«

Die Hoffnungen, welche Schmidt an die Ausbildung seiner Methode knüpfte, sind nicht in Erfüllung gegangen. In der That, wenn man bedenkt, dass der Chemiker bei den rapiden Fortschritten seiner Wissenschaft durch rein chemische Arbeiten vollauf beschäftigt ist und die mineralogischen Laboratorien nicht im Stande sind, das ihnen zufließende Material an guten Krystallen, die sich bequem und exakt auf makroskopische Weise messen lassen, zu bewältigen, so ist nicht zu erwarten, dass in absehbarer Zeit die schwierigere und bei weitem weniger exakte mikroskopische Methode Anwendung finden werde, wenigstens zu eigentlich krystallographischen Zwecken.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **61**, 323, 1847.

**) Siehe Schmidt, Krystallonomische Untersuchungen zur physikalischen Chemie. Mitau und Leipzig 1846.

Immerhin dürfte für chemische Zwecke doch einiger Gewinn zu hoffen sein, wenn man auf peinlich genaue Zahlenbestimmungen verzichtet, sich mit einem geringen Grade von Genauigkeit begnügt und namentlich auf den zwar wechselnden, aber doch immer mehr oder weniger charakteristischen Habitus der Krystalle den Hauptwerth legt. Hierzu wäre nöthig, dass es gelänge, ohne weitläufige Messungen und Berechnungen direkt durch Beobachtung die etwas schwierige Aufgabe zu lösen, aus den verschiedenen Ansichten, die uns das Mikroskop liefert, in zuverlässiger Weise sich ein vollkommenes Bild des Körpers zu construiren. Offenbar sind in dieser Beziehung Täuschungen ausserordentlich leicht möglich, denn wir sehen eben mittels des Instrumentes die Krystalle nicht als Körper, sondern nur ihre Projectionen, zudem unter ganz eigenthümlichen ungewohnten Beleuchtungsverhältnissen, oft mit ausserordentlich ungleichmäßiger Ausdehnung gleichwerthiger Flächen etc. Ich versuchte, diese Schwierigkeit zu umgehen dadurch, dass ich durch Verschieben des Deckglases die Krystalle zum Rollen brachte, um so Ansichten von allen möglichen Seiten zu erhalten, wie ich es wünschte.

Bei Anwendung der gewöhnlichen Deckgläschen war das Rollen der Krystalle allerdings eine sehr missliche und häufig ganz unlösbare Aufgabe. Dieselbe wurde aber durch Anwendung der in Bd. I. S. 121 beschriebenen uhrglasförmigen Deckgläschen ganz außerordentlich erleichtert, zumal wenn es gelang, die Kryställchen in einer zähen Lösung zu erhalten oder die Lösung nach Ausscheidung der Kryställchen durch Zusatz zäher gummi- oder harzartiger Stoffe soweit einzudicken, dass ein Krystallnädelchen nicht nur zum Rollen in horizontale Lage gebracht, sondern auch aufgerichtet und in vertikaler Stellung erhalten werden konnte.

Die erste sich zeigende Krystallisation ist in der Regel zum Ausführen dieser Operation ungeeignet, theils weil die Kryställchen an den Glasflächen haften, theils weil sie nicht ringsum vollständig ausgebildet sind und sehr häufig die Form langer Nadeln haben, die sich in dem engen Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas überhaupt nicht senkrecht stellen lassen. Um kleinere, ringsum vollständig ausgebildete Krystalle zu erhalten, verfahre ich deshalb in der Weise, dass ich die zuerst entstandene Krystallisation durch Hin- und Herschieben des Uhrglases (unter gleichzeitigem Druck) zerreibe, dann wieder schwach erwärme, bis die Fragmente sich theilweise aufgelöst haben, dann wieder abkühlen lasse, wobei sie sich zu vollkommenen Krystallen ergänzen und, wenn nahezu die Temperatur der Umgebung wieder erreicht ist, das Uhrglas durch die beiderseits auf die Ränder desselben aufgelegten beiden Zeigefinger in schaukelnde Bewegung bringe, so dass die Kryställchen bereits vor ihrer definitiven Vollendung ins Rollen kommen. Dadurch

wird nicht nur bewirkt, dass sich dieselben am Glase nicht festsetzen können, sondern auch dass die Störungen des Wachsthums in Folge der Ausbildung großer Wachsthumshöfe vermindert werden und endlich dass man zuweilen Gelegenheit findet, einen Krystall in besonders geeigneter Stellung festwachsen zu lassen, indem man, nachdem er dieselbe angenommen, das Schaukeln des Deckglases einstellt*).

Nachstehend gebe ich eine Zusammenstellung von auf solchem Wege erhaltenen Resultaten, die sich in der Zeitschrift für Krystallographie noch eingehender beschrieben finden. Sie mögen als Beispiele dienen, wie derartige mikroskopische Kryställchen aussehen und aussehen sollen und bis zu welchem Grade der Erkennung der Krystallform man ohne besondere Anstrengung auf diesem Wege gelangen kann. Demjenigen, der solche Untersuchungen als Hauptarbeit, nicht nur wie der Verfasser gelegentlich nebenbei, ausführen und sich die nöthige Zeit gönnen kann, dürfte in der Lage sein, die Genauigkeit noch wesentlich weiter zu treiben.

1) Tetramethyldiamidotriphenylmethan. — Blättchenförmige Modifikation: Monosymmetrisch. Basis vorherrschend, Ortho- und Klinopinakoid, Prisma. Taf. VIII Fig. 1. Nadelförmige Modifikation: Monosymmetrisch. Prisma vorherrschend, Basis zuweilen Klinopinakoid und ein hinteres Hemidoma. Taf. VIII Fig. 2, 3, 4.

2) Diphenylnaphthylmethan. — Labil: Monosymmetrisch. Basis vorherrschend. Prisma. Zuweilen auf der Basis rechtwinkliges Hemidoma. Taf. VIII Fig. 5, 6. — Stabil: Monosymmetrisch. Prisma vorherrschend. Basis.

3) Triphenylmethan. — Stabil: Rhombisch, hemimorph. Zwei Makrodomen (r, d), Makropinakoid (a), zwei Brachydomen (q, l), Prisma (m), Pyramiden (f, h), Brachypinakoid (b). Taf. VIII Fig. 7, 8.

4) Triphenylmethan mit Anilin. — Mod. I. Oktaederähnlich, indess monosymmetrisch. Mod. II. Rhomboeder mit Basis.

5) Chlorwasserstoffsaures Chrysoidin. — Tetragonale Pyramiden. $a : c = 1 : 1{,}924$. Taf. VIII Fig. 9.

6) Dinitroparakresol. — Asymmetrisch, zuweilen hemimorph. Tafeln mit rhombischem Umriss, die stumpfen Ecken abgeschnitten.

7) Styphninsäure. — Hexagonal, Prisma, Basis und Pyramide. Taf. VIII Fig. 10, 11.

8) Naphtalin. — Monosymmetrisch, Orthopinakoid, Basis. Hemipyramide. Taf. VIII Fig. 12.

*) Siehe auch O. Lehmann, Chemikerzeitung 1883, Nr. 89. 8. Nov. pag. 1443 u. ff. (Vortrag, gehalten vor der Naturforschergesellschaft zu Freiburg i. B.: »Demonstration eines Krystallisationsmikroskops für den Laboratoriumsgebrauch«.)

9) Nitrotoluidin $C_6H_3NH_2NO_2CH_3$ (Stellung 1 · 3 · 4). — Rhombisch, Makropinakoid, Prisma nnd Brachydoma (Winkel 35°). Taf. VIII Fig. 13.

10) Dinitrotoluol $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$ (Stellung 1 · 2 · 4). — Monosymmetrisch. Drei Pinakoide und Hemidoma. Taf. VIII Fig. 14, 15, 16.

11) Dinitrobrombenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2$ (Stellung 1 · 2 · 4). — Rhombisch. Prisma (Winkel 77°), Brachydoma und Basis. Taf. VIII Fig. 17—20.

12) Dinitrobrombenzol mit Anilin. — Rhombisch. Zwei Domen und Basis. Taf. VIII Fig. 21.

13) Metadinitrobenzol $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$. — Rhombisch. Prisma (Winkel 89°), Makropinakoid und Makrodoma. Taf. VIII Fig. 22.

14) Cinchonin. — Rhombisch. Brachypinakoid, Prisma (Winkel 67°) und Basis. Taf. VIII Fig. 23.

15) Strychnin. — Rhombisch (oder tetragonal?). Makro- und Brachypinakoid mit Pyramide. Taf. VIII Fig. 24.

16) Resorcin. — Labil: Brachy- und Makrodoma, ev. zweites Makrodoma. Taf. VIII Fig. 25—34. — Stabil: Rhombisch hemimorph. Makro- und Brachypinakoid, Pyramide und Makrodoma. Taf. VIII Fig. 35—37. Taf. VIII Fig. 38 zeigt eine eigenthümliche Ausbildung der labilen Modifikation bei Krystallisation aus Aldehyd (a, b zwei halbe Brachydomen; o eine halbe Pyramide; d, e zwei Prismen von verschiedenem Winkel).

17) Phtalophenon. — Hexagonal. Prisma mit Basis. Taf. VIII Fig. 39.

18) Binitroorthokresol $C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot OH$ (Stellung 1 · 3 · 5 · 6). — Monosymmetrisch. Prisma, Basis, Hemidoma. Taf. VIII Fig. 40—44.

19) Salpetersaures Anilin. — Rhombisch. Ein oder zwei Pinakoide, Pyramide und Doma. Taf. VIII Fig. 45, 46.

20) Salpetersaures Paratoluidin. — Monosymmetrisch. Ortho- und Klinopinakoid, Basis, Hemidoma und Prisma. Taf. VIII Fig. 47, 48.

21) Trinitrometakresol. — Rhombisch. Prisma (120°), Pyramide, Makro- und Brachypinakoid. Taf. VIII Fig. 49, 50.

22) Amidoazobenzol. — Monosymmetrisch. Basis, Orthopinakoid, zwei Hemidomen, Prisma und Klinodoma. Taf. VIII Fig. 51.

23) Toluylendiamin. — Rhombisch. Pyramide. Taf. VIII Fig. 52.

24) Paraphenylendiamin. — Monosymmetrisch. Prisma, Basis, Hemidoma und Orthopinakoid. Taf. VIII Fig. 53 und Taf. IX Fig. 54.

25) Metaphenylendiamin. — Rhombisch. Drei Pinakoide, Prisma. Taf. IX Fig. 55, 56.

26) Metaphenylendiamin mit Wasser. — Rhombisch. Prisma, Makropinakoid und Makrodoma. Taf. IX Fig. 57.

27) α-Naphthol. — Monosymmetrisch. Basis, Orthopinakoid und Prisma. Taf. IX Fig. 58.

28) Paraphenylendiaminchlorhydrat. — Asymmetrisch. Drei Pinakoide, zwei Hemiprismen. Taf. IX Fig. 59—61.

29) Nitroorthokresol-Silbersalz. — Stabil: Rhombisch. Prisma (57°), Basis, Pyramide und Makrodoma. Taf. IX Fig. 62—64.

30) Nitrat des Nitroorthotoluidin. — Rhombisch. Drei Pinakoide, Brachyodoma (102°). Taf. IX Fig. 65—67.

31) Sulfat des Nitroorthotoluidins. — I. Mod.: Rhombisch. Makropinakoid und Brachydoma (122°). Taf. IX Fig. 68, 69. — II. Mod.: Rhombisch. Makro- und Brachypinakoid und Brachydoma. Taf. IX Fig. 70.

32) Paraphenylchinolin. — Rhombisch hemimorph. Pyramide und Basis. Axenverhältnis 0,9 : 1 : 2,7. Taf. IX Fig. 71, 72.

33) Orthoquecksilberditolyl. — Monosymmetrisch. Hintere und vordere Hemipyramide. Taf. IX Fig. 73—76.

34) α-Quecksilberdinaphtyl. — Monosymmetrisch. Orthopinakoid und Basis, Klinodoma. Taf. IX Fig. 77.

35) Orthoacettoluid. — Monosymmetrisch. Basis und Prismen. Taf. IX Fig. 78.

36) Orthoamidotoluolsulfosaures Natrium. — Rhombisch. Basis, Prisma, Brachy- und Makrodoma. Taf. IX Fig. 79.

37) β-Naphtylphenylamin. — Rhombisch. Makropinakoid und Makrodoma. Taf. IX Fig. 80.

38) Metadichloracetanilid. — Monosymmetrisch. Basis, Prisma, Klinodoma und vorderes Hemidoma. Taf. IX Fig. 81—85.

39) Amidonaphtalinsulfosaures Natrium. — Monosymmetrisch. Prisma, Basis, hintere Pyramide und Klinopinakoid. Taf. IX Fig. 86.

40) Nitroorthotoluidin $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2$ (Stellung 1 · 2 · 5). — Monosymmetrisch. Prisma, Basis, Orthopinakoid, zuweilen Klinopinakoid. Taf. IX Fig. 87—91.

41) Amidokresol $C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot NH_2$ (Stellung 1 · 2 · 5). Stabil: Rhombisch. Makro- und Brachypinakoid, Pyramide. — Labil: Rhombisch. Makropinakoid, Brachypinakoid und Brachydoma. Taf. IX Fig. 92—94.

42) Chinondihydroparadicarbonsäureester. — Vergl. Bd. I. pag. 469.

43) Succinylobernsteinsäureester. — Vergl. Bd. I. pag. 470.

44) Dioxychinonparadicarbonsäureester. — Vergl. Bd. I. pag. 473.

45) Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester. — Vergl. Bd. I. pag. 478.

Ganz besonderen Werth erlangt die mikroskopische Krystallbestimmung dann, wenn es gelingt, isomorphe oder morphotrope Beziehungen

zu einer anderen Substanz aufzufinden, nämlich nicht nur Aehnlichkeit der Krystallform, sondern auch die Fähigkeit, damit Mischkrystalle zu bilden. In solchem Falle kann man mit großer Wahrscheinlichkeit auf analoge chemische Constitution der beiden Substanzen schließen, kann also, falls diejenige der einen von beiden bekannt ist, für die Ermittelung der chemischen Constitution der andern werthvolle Anhaltspunkte gewinnen.

Außer zur Bestimmung der Krystallform kann das Mikroskop übrigens noch zur Bestimmung verschiedener anderer charakteristischer Merkmale einer Substanz beigezogen werden, z. B. zur Bestimmung des **Brechungsexponenten.** Hierzu wurde das Mikroskop bereits von **Brewster***) benutzt, später von **Harting****), **Moser*****) und **Bertin**†).

Die zweckmäßigste Bestimmungsmethode dürfte diejenige sein, welche darauf beruht, ein Flüssigkeitsgemisch herzustellen, welches den gleichen Brechungsexponenten wie der feste Körper besitzt und dann auf gewöhnliche Methode††) denjenigen der Flüssigkeit zu bestimmen.

Eine Flüssigkeit mit sehr hohem Brechungsexponenten ist nach **Brauns**†††) das Methylenjodid. Bei verschiedenen Temperaturen sind dessen Brechungsexponenten:

Temperatur	Brechungsexponent			Temperatur	Brechungsexponent		
	Li	*Na*	*Tl*		*Li*	*Na*	*Tl*
5°	1,73661	1,74873	1,76059	16°	1,72924	1,74092	1,75256
6	1,73594	1,74802	1,75986	17	1,72857	1,74021	1,75183
7	1,73527	1,74731	1,75913	18	1,72790	1,73950	1,75110
8	1,73460	1,74660	1,75840	19	1,72723	1,73879	1,75037
9	1,73393	1,74589	1,75767	20	1,72656	1,73808	1,74964
10	1,73326	1,74518	1,75694	21	1,72589	1,73737	1,74891
11	1,73259	1,74447	1,75621	22	1,72522	1,73666	1,74818
12	1,73192	1,74376	1,75548	23	1,72455	1,73595	1,74745
13	1,73125	1,74305	1,75475	24	1,72388	1,73524	1,74672
14	1,73058	1,74234	1,75402	25	1,72321	1,73453	1,74599
15	1,72991	1,74163	1,75329				

Eine andere Bestimmung, welche zuweilen ebenfalls mit Vortheil

---

*) Treatise on new philosophical Instruments. Edinb. 1813, p. 240.

) Mikroskop. 2. Aufl. Braunschweig 1866, **2, p. 150.

***) Rep. d. Phys. **5**, 395.

†) Ann. chim. phys. 1849, **26**, 288.

††) Etwa mittelst des Totalreflektometers von Pulfrich, zu beziehen von dem Mechaniker Max Wolz in Bonn.

†††) Neues Jahrb. 1886, **2**, 76.

ausgeführt wird*), ist die Bestimmung des Schmelzpunktes. Für gewöhnliche Fälle ist zwar die übliche Methode der Bestimmung in einem an ein Thermometer angebundenen Capillarröhrchen weitaus vorzuziehen, es kann sich indessen z. B. darum handeln, geringe Differenzen in den Schmelzpunkten zweier Substanzen aufzufinden, oder zu constatiren, ob eine Substanz unverändert schmilzt oder erst nachdem sie in eine andere allotrope Modifikation übergegangen ist. Endlich kann es sich darum handeln, den Schmelzpunkt sehr kleiner Partikelchen, z. B. eines Gesteinsdünnschliffs festzustellen.

Zu letzterem Zweck hat Jolly**) in Dublin einen Apparat, welchen er Maldometer nennt, construirt, wobei eine dünne Platinlamelle galvanisch erhitzt wird, bis der betreffende Körper (bei mikroskopischer Beobachtung) schmilzt. Das Mikroskopobjektiv wird durch einen Glasschieber geschützt, die Temperatur wird durch einen Keil von Rauchglas bestimmt, welchen man so weit vorschiebt, bis der glühende Platinstreifen nicht mehr wahrnehmbar wird. Dieser Keil dient gleichzeitig auch zum Abblenden des allzu grellen Lichtes bei der Beobachtung. Es konnte mit dem Apparate leicht noch Quarz zum Schmelzen gebracht werden.

Auch Spektralocular und Spektropolarisator (vgl. Bd. I. p. 22 u. ff.) können bei mikroskopischen Untersuchungen durch Ermittelung des Emissions- oder Absorptionsspektrums sehr wesentliche Dienste leisten. Es ist hierbei ebensowohl möglich, die Absorptionsspektren sehr kleiner Kryställchen oder Tröpfchen zu beobachten, wie auch die Gasspektra sehr kleiner Funken, und dass letztere recht wohl unter Umständen zu analytischen Zwecken Verwerthung finden können, zeigt die interessante Arbeit von Vogelsang und Geißler***), welche durch Gasspectra zuerst mit Bestimmtheit nachwiesen, dass die in manchen natürlichen Krystallen enthaltenen Flüssigkeitseinschlüsse wirklich, wie zuerst Simmler vermuthet hat, Tröpfchen flüssiger Kohlensäure sind — ein Resultat, welches ganz besonders geeignet ist, das Dunkel, welches über die Bildungsgeschichte mancher Gesteine herrscht, aufzuhellen.

Es sei schließlich noch hingewiesen auf die bereits früher gelegentlich erwähnte Bestimmung der Capillaritätsconstante, der Compressibilität, thermischen Ausdehnung und Dampfspannung mit Hilfe des Mikroskops, die vielleicht in diesem oder jenem Falle für analytische Zwecke ebenfalls beigezogen werden können, im Allgemeinen indess dafür zu umständlich und zu unsicher sind.

Zur Untersuchung quellbarer Körper bedient man sich häufig der

*) Eventuell mittelst des in Bd. I. Seite 152 beschriebenen Apparates.

) Nature. 1886. Nat.-techn. Rundschau. **2, p. 188.

***) Pogg. Ann. **137**, 56, 1869.

Eigenschaft derselben, verschiedene Farbstoffe mit verschiedener Intensität zu absorbiren (so namentlich Carmin und Hämatoxylin). Auf diese sogenannten Tinktionsmethoden, welche bei botanischen und zoologischen Untersuchungen sehr vielfache Anwendung finden, kann hier ebenfalls nur hingewiesen werden.

b) Mikrochemische Methoden*).

Der Gang einer gewöhnlichen chemischen Analyse ist in den Lehrbüchern der analytischen Chemie eingehend beschrieben und wird hier als bekannt vorausgesetzt. Die Reaktionen beruhen fast ausschließlich auf Bildung weißer oder farbiger Niederschläge unlöslicher Stoffe, welche in Form zarter Pulver, von Flocken oder Niederschlagsmembranen auftreten.

Derartige Reaktionen unter dem Mikroskop auszuführen bietet meist nur dann Vortheil, wenn die zur Verfügung stehenden Substanzmengen sehr gering sind. Zu beachten ist, dass die gewöhnlichen Niederschläge im auffallenden Lichte betrachtet werden, die mikroskopischen im durchfallenden, weshalb bei letzteren häufig die Färbung nicht in gleicher Weise zum Ausdruck kommt, ja selbst weiße Niederschläge geradezu schwarz erscheinen können. Man wählt deshalb für mikroskopische Analysen solche Reaktionen, bei welchen die Niederschläge in deutlich erkennbaren Krystallen auftreten.

Streng**) fordert von einer zur mikroskopischen Analyse geeigneten Reaktion, dass sie charakteristisch sei, d. h. dass sie nicht für verschiedene Substanzen in ähnlicher Weise verlaufe, dass die Krystalle deutlich erkennbar seien, also namentlich nicht zu klein und nicht dünn nadel- oder blättchenförmig, dass der Niederschlag schwer löslich, doch nicht ganz unlöslich sei, da im letzteren Falle keine Krystalle entstehen (vgl. Bd. I. p. 516) und dass die zu untersuchende Substanz in möglichst geringer Menge in den Niederschlag eingehe, da hierdurch entsprechend die Reaktion an Empfindlichkeit gewinnt.

---

*) Literatur: Knop, Zeitschr. d. d. geolog. Ges. **22,** 1870; Neues Jahrb. f. Min. 1875, p. 74; Bořicky, Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteins-Untersuchung. Prag 1877, und Neues Jahrb. f. Min. 1879, 565; Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. **4,** 42; Sitzb. d. bayr. Ak. 1883, p. 436 u. 590; Behrens, Verslagen en Mededeelingen der kon. Akademie van Wetenschappen. (2) **17,** 1, 27; Rose, Ber. d. Berl. Akad. 1867, 129 u. 450; Sorby, Microscopical Journal. 1869; G. Wunder, Journ. f. prakt. Chem. 1870, **1** u. **2** u. 1871, **4**; Michel-Levy et Bourgeois, Bull. soc. min. 1882, **5,** No. 5; Klement et Renard, Réactions microchimiques. Bruxelles, Manceaux, 1886; Haushofer, Mikroskopische Reaktionen. Braunschweig, Vieweg u. S., 1885.

) Neues Jahrb. f. Min. 1885, **1, 23.

Um z. B. eine kleine Stelle eines Gesteinsdünnschliffes der Untersuchung unterwerfen zu können, empfiehlt Streng, auf denselben mit hartem Canadabalsam ein Deckglas zu kitten, in welches man zuvor mit Flusssäure ein feines Loch geätzt hat, dann (während der Kitt noch warm und somit weich ist) das Deckglas so zu verschieben, bis sich die gewünschte Stelle gerade unter der Oeffnung befindet, nach dem Erkalten diese durch Abwaschen mit Alkohol völlig bloß zu legen und einen Tropfen eines geeigneten Lösungsmittels aufzubringen. Nachdem dann die Aetzung hinreichend tief vorgedrungen, wird der Tropfen auf einen andern Objektträger übertragen und wie jede andere Flüssigkeit behandelt. Wichmann*) glaubt, dass in den meisten Fällen und speciell auch bei Anwendung von Flusssäure als Aetzmittel, in welchem Falle Streng das Deckglas durch dünnes Platinblech ersetzt, das Präparat durch Ueberziehen mit einem steifen Firniss, welcher dann an der betreffenden Stelle, ähnlich wie beim Glasätzen, mit einer Nadel freizulegen wäre, genügend geschützt sei, indess trifft dies häufig deshalb nicht zu, weil die Präparate während der Aetzung gleichzeitig erwärmt werden müssen, wobei der Firniss schmilzt.

Das Pulverisiren von Substanzen geschieht am einfachsten in einem kleinen Stahl- (sogenannten Diamant-) oder Achatmörser.

Ueber die verschiedenen Methoden der Aufschließung, Vorprüfung u. s. w. muss auf die Lehrbücher der analytischen Chemie verwiesen werden. Eine wesentliche Bedingung ist absolute Reinheit aller zur Verwendung gelangenden Reagentien.

Zum Aufbringen der Reagentien bedient sich Streng spitz ausgezogener Glasstäbe oder, um sehr kleine Tröpfchen aufzunehmen, kleiner Häkchen aus Platindraht mit gläsernem Griff.

Harting**) brachte einfach die beiden Tropfen unbedeckt nebeinander auf einen Objektträger und mischte sie mit Hilfe eines Glasstäbchens oder einer Platinnadel.

Soll die Mischung sehr langsam erfolgen, so wird der eine Tropfen mit einem gewöhnlichen Deckgläschen bedeckt und der andere an den Rand gebracht, so dass er durch Capillarität eingesogen wird.

Eine andere Methode, welche Harting als noch zweckmäßiger empfiehlt, ist die in Fig. 585 (S. 548) dargestellte. Der eine Tropfen *e* wird unmittelbar auf den Objektträger gebracht, der andere *f* auf ein an der Unterseite und den Rändern mit Wachs bestrichenes Glastäfelchen *abcd* und nun beide durch einen als Heber wirkenden nassen Baumwollfaden, welcher mittelst einer Pincette aufgebracht wird, verbunden. Eventuell

*) Zeitschr. f. wissensch. Mikrosk. **1**, 417.

) Mikroskop. **2, 158, 1866.

kann man auch beide Tropfen auf Glastäfelchen bringen und in gleicher Weise durch Baumwollfäden in eine auf dem Objektträger ausgebreitete Wasserschicht eintreten lassen.



Fig. 585.

Haushofer empfiehlt die Reaktionen der Einfachheit halber ohne Deckglas vorzunehmen oder dieselben in einem Reagenzglas auszuführen und erst den entstandenen Niederschlag mikroskopisch zu untersuchen.

In den meisten Fällen dürfte wohl auch die Anwendung der in Bd. I. pag. 121 beschriebenen uhrglasförmigen Deckgläser von Vortheil sein, welche gestatten, die eine Lösung ringförmig um die andere herumfließen zu lassen, wobei die Mischung durch Diffusion nur sehr langsam erfolgt und gleichzeitig der störenden Wirkung des Verdunstens vorgebeugt wird. Hat sich eine Niederschlagshaut gebildet, welche die fernere Vereinigung der Lösungen hindert, so hat man nur nöthig, das Deckglas etwas zu verschieben oder einen weiteren Tropfen der Reagenzflüssigkeit an den Rand zu bringen*). Man kann so auch leicht erkennen, ob sich verschiedenartige Niederschläge nacheinander bilden.

Lum Filtriren bediente sich Harting (1866) der soeben beschriebenen, in Fig. 585 dargestellten Vorrichtung. Je nach der Dicke des Glastäfelchens *abcd* erfolgt die Filtration durch den als Heber wirkenden Baumwollfaden rascher oder langsamer.

Streng verwendet zum Filtriren einen 2 mm breiten, 25 mm langen angefeuchteten Streifen Filtrirpapier. Der den zu filtrirenden Tropfen enthaltende Objektträger wird schwach geneigt, das eine Ende des Papierstreifens in den Tropfen gebracht und das andere auf einen zweiten tieferliegenden Objektträger, auf welchem sich das Filtrat ansammeln soll, aufgelegt.

Ich gebe nachstehend (im wesentlichen nach Haushofer**) eine gedrängte Zusammenstellung von Reaktionen, wie sie von Haushofer, Streng, Behrens u. A. empfohlen werden. Der Kürze halber ist die Reaktion meist nicht näher beschrieben, sondern nur das Reagens angegeben. Derjenige, welcher sich dafür näher interessirt, wird durch

*) Wodurch das Deckglas etwas gehoben wird.

**) Mikroskopische Reaktionen. Braunschweig 1886. Einzelne Figuren sind aus Harting, Das Mikroskop, Braunschweig 1866, entnommen.

wirkliche Ausführung des Versuchs sich besser unterrichten können, als durch eine eingehende Beschreibung.

Aluminium. — Cäsiumchlorid (B.*), Fig. 586, oder weniger gut saures schwefelsaures Kalium (als Pulver). (Str.)

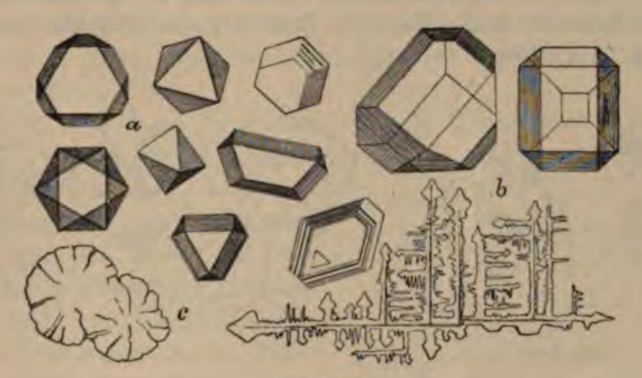


Fig. 586.

Ammonium. — Magnesiumsulfat und Natriumsulfat werden zusammen zugesetzt, nachdem zuvor Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt war. (H.) Fig. 587 (aus Harting).

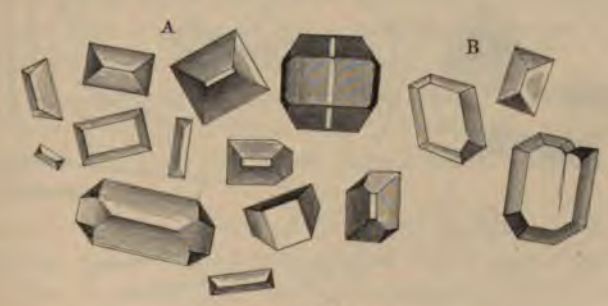


Fig. 587.

Antimon. — Nach Lösung in Salzsäure abgedampft und Wasser mit Körnchen von weinsaurem Baryum und einer Spur Chlorbaryum zugesetzt. Man erwärmt, lässt erkalten und verdunsten. (Str.)

Arsen. — Wird nach Oxydation mit Salpetersäure ebenso wie Magnesium mit ammoniakalischer Lösung von $Mg\,SO_4 + Am\,Cl$ in der Wärme gefällt. (Str.)

Baryum. — Ferrocyankalium oder Brechweinstein. (Str.)

---

*) B. bedeutet nach Behrens, Bo. nach Bořicky, H. nach Haushofer, Str. nach Streng.

Beryllium. — Zusatz von Platinchlorid und Verdunstenlassen im Exsiccator. (H.) Fig. 588.

Blei. — Salpetersäure oder Jodkalium, letzteres indess nicht im Ueberschuss. (H.)

Bor. — Auflösen in Flusssäure, Abdestilliren des Borfluorwasserstoffs mit Schwefelsäure und Nachweis desselben im Destillat mit Chlorkalium. (B.) Fig. 589.

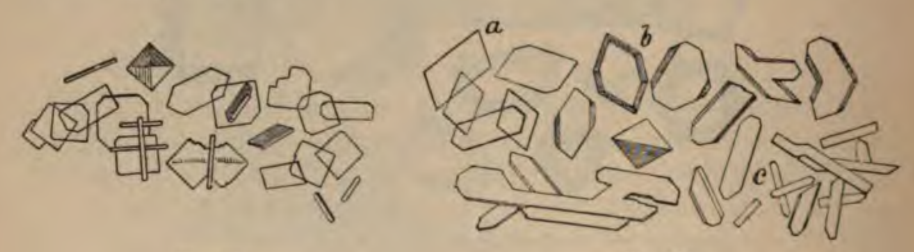


Fig. 588. Fig. 589.

Cäsium und Rubidium. — Salzsaure Lösung von Zinnchlorür. (Str.)

Calcium. — Verdünnte Schwefelsäure und weniger gut concentrirte Oxalsäurelösung. (Str.) Fig. 590 (aus Harting).

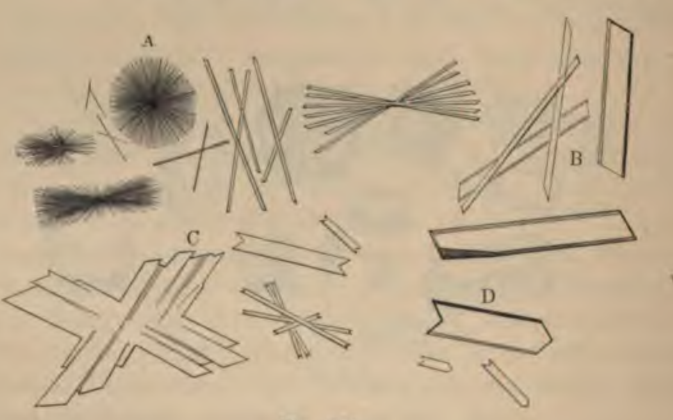


Fig. 590.

Cerium. — Fällung als Oxalat in der Hitze. (H.) Fig. 591.

Chlor. — Silbernitrat, Auflösen des Niederschlags in Salzsäure oder Ammoniak und Verdunstenlassen. (Str.)

Chrom. — Man überführt die Verbindung in Alkalichromat durch Schmelzen mit einem Gemenge von Calciumoxyd mit schwefelsaurem und kohlensaurem Kalium am Platindraht in der oxydirenden Löthrohrflamme. Auflösen in schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und Zusatz von Silbernitrat. (H.)

Fluor. — Nachweis als Kieselfluorwasserstoff mit Chlornatrium. (H.)

Gold. — Bildung von Goldpurpur mit Zinn (Stanniol). (H.)

Jod. — Nachweis mit Stärke. (H.)

Kalium. — Platinchlorid oder (minder gut) Weinsäure. (H.)

Kieselsäure. — Auflösen in kieselsäurefreier Flusssäure (die gewöhnliche ist nicht genügend rein) und Fällen mit Chlornatrium. (Str.)

Kobalt. — Man setzt erst salpetrigsaures Kalium zu, dann verdünnte Essigsäure. (Str.)

Kupfer. — Die auf Kupfer zu prüfende Lösung wird reichlich mit Ammoniak versetzt, wenn nöthig, filtrirt, ein Tropfen des Filtrats auf das Objektglas gebracht und eine geringe Menge Ferrocyankaliumlösung zugesetzt. Zunächst bleibt die Flüssigkeit klar, in dem Maße aber, als das Ammoniak verdunstet, bilden sich kleine rhombisch umgrenzte Täfelchen von Ferrocyankupferammoniak, welche anfangs blassgelb erscheinen, bald aber, wenn das Ammoniak verdunstet ist, honiggelb, braungelb und schließlich braunroth werden, so dass man sie als eine Pseudomorphose von Ferrocyankupfer nach der ersten Verbindung ansehen kann. Um das Verdunsten des Ammoniaks zu verlangsamen, ist es zweckmäßig, das Präparat mit einem Uhrglas zu bedecken. (H.)

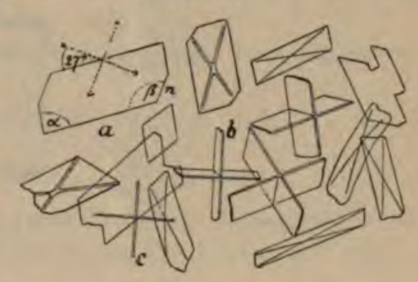


Fig. 591.

Lithium. — Fällung durch phosphorsaures Natron in der Wärme (H.).

Magnesium. — Die Lösung wird mit Salmiak versetzt und mit phosphorsaurem Natrium, dem etwas Ammoniak beigemischt ist, in der Wärme gefällt (H.).

Mangan. — Nachweis als mangansaures Kalium durch Schmelzen der Verbindung mit Soda und Salpeter auf dem Platindraht. (H.)

Molybdän. — Schmelzen der Verbindung mit dem zehnfachen Volumen eines Gemenges von Salpeter und Kaliumcarbonat, Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz einer Spur von Natriumphosphat. (H.)

Natrium. — Das beste Reagens ist essigsaures Uranyl, welches indess völlig rein sein muss (durch Fällen von Uranchlorid mit Schwefelammonium und Auflösen des Niederschlags in Essigsäure zu erhalten) und am besten trocken aufbewahrt wird, da es aus manchen Glasflaschen Natrium aufnimmt. Noch empfindlicher ist Magnesium-Uranyl-Acetat. (Str.) Ferner eignet sich pyroantimonsaures Kalium (H.) und Kieselflusssäure. (Bo.) Fig. 592, aus Harting (S. 552).

Nickel. — Zu der concentrirten, von Kobalt auf die vorige Me-

thode (Strohmeyer) befreite Lösung setzt man Ammoniak und lässt dann langsam Natriumsulfocarbonatlösung zufließen. Es entsteht (nach Braun) eine rosenrothe Färbung. (Str.)

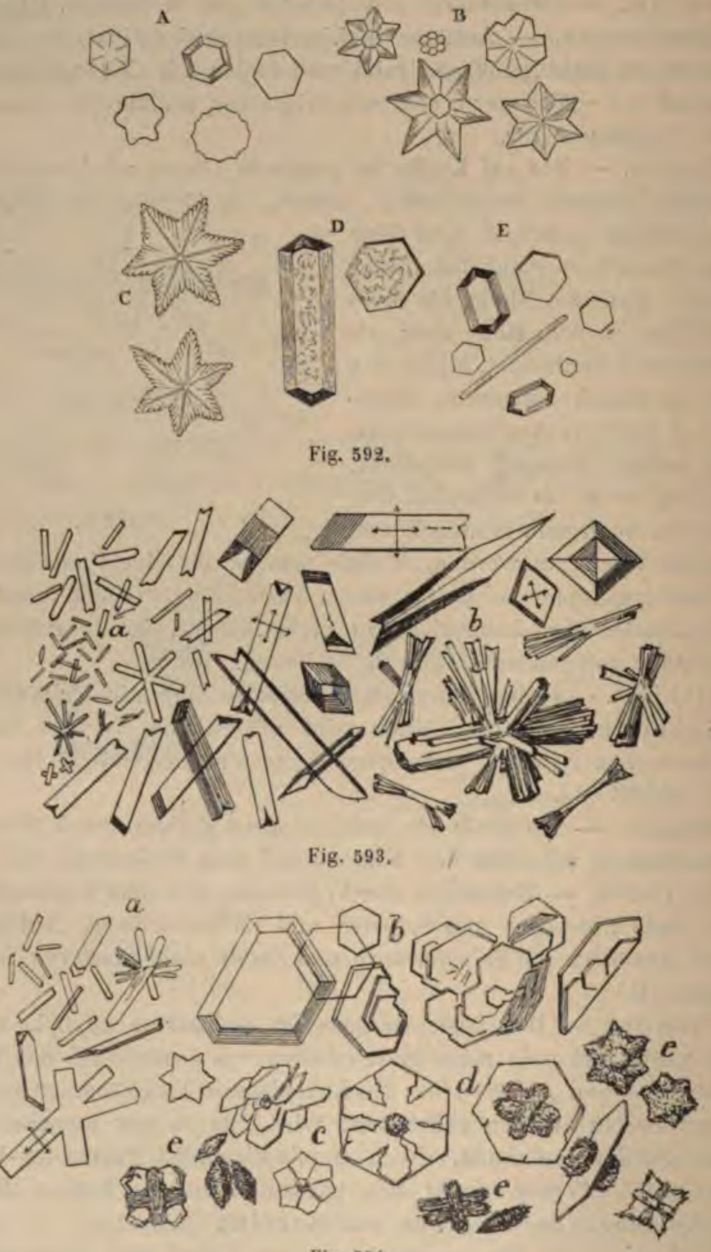


Fig. 592.

Fig. 593.

Fig. 594.

Niob und Tantal. — Schmelzen in Natron und Auflösen in wenig Wasser. Es bleibt ein krystallinischer Niederschlag der Natronsalze der Columbitsäuren. (H.) Fig. 593 u. 594.

Palladium. — Jodkalium erzeugt einen schwarzen Niederschlag. (H.)

Phosphor. — Nachweis als Phosphorsäure mit einem ammoniakhaltigen Gemenge von Salmiak und Magnesiumsulfat. (Verwechslung mit Arsen möglich.) (H.)

Phosphorsäure. — Streng*) empfiehlt als Reagens eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammonium. Wie Stelzner**) bemerkt, kann indess die Reaktion durch lösliche Silikate, welche den Niederschlag verstärken, gestört werden.

Behrens verwendet Chlormagnesium-Ammonium, welches freilich weniger empfindlich ist.

Platin. — Nachweis als Chlorid mit Chlorkalium. (H.)

Quecksilber. — Jodkalium.

Salpetersäure. — Barythydrat.

Schwefel. — Nach Oxydation desselben mit Salpetersäure zu Schwefelsäure Nachweis mit Chlorcalciumlösung (Str.) oder mit Chlorcäsium und Chloraluminium (B.).

Schwefelsäure. — Chlorcalciumlösung. (B.)

Selen. — Schweflige Säure, es entsteht ein im reflektirten Lichte braunroth erscheinender Niederschlag. (Str.)

Silber. — Salzsäure, eventuell Auflösen des Niederschlags in Ammoniak und Verdunstenlassen. (Str.)

Thorium. — Oxalsäure oder Kaliumsulfat. (H.) Fig. 595.

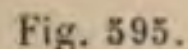


Fig. 595.



Fig. 596.

Uran. — Essigsaures Natrium. (B.)

Vanadium. — Schmelzen der Verbindung auf Platindraht mit dem 10-12fachen Vol. Salpeter und etwas Soda, Auslaugen in Wasser und Einbringen eines Körnchens Salmiak. (H.) Fig. 596.

Weinsäure. — Mit einem Gemenge von Chlorbaryum und Antimonoxyd in salzsaurer Lösung zu behandeln. (Str.)

*) Min. Mitth. 1876, 167.
**) Neues Jahrb. f. Min. Beilage-Bd. 2, 382.

Wolfram. — Die fein pulverisirte Verbindung wird mit 4 Theilen rauchender Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) abgedampft, mit warmem Wasser ausgelaugt und dann mit Ammoniak ausgezogen und diese ammoniakalische Lösung zum Verdunsten gebracht. (H.) Fig. 597.

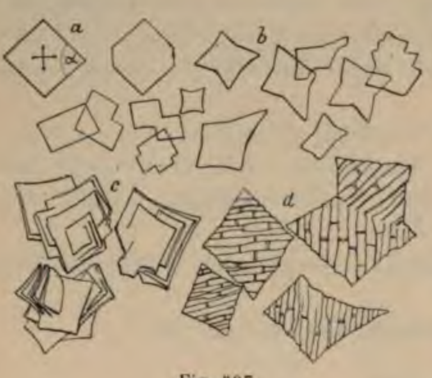


Fig. 597.

Yttrium. — Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure, Ausziehen mit Wasser und Verdunstenlassen. (H.) Fig. 598.

Zirkonium. — Schmelzen der Verbindung mit Natriumcarbonat auf dem Platindraht 3 bis 5 Minuten lang, Ausziehen mit Wasser und Verdunstenlassen. (H.) Fig. 599.

Zinn. — Zinnchlorür giebt mit Platinchlorid eine intensiv rothbraune Färbung. Beim Verdunsten von Zinnchlorid mit Chlorkalium

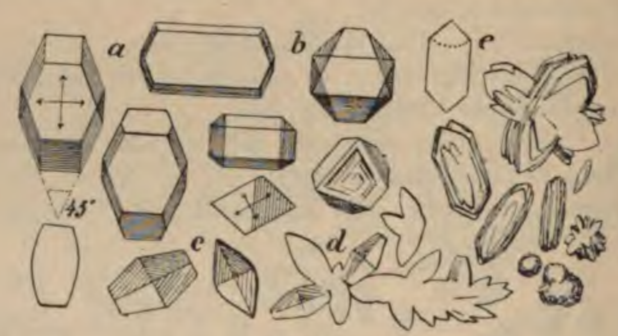


Fig. 598.

entstehen rhombische Krystalle eines Doppelsalzes. Nach Zusatz von Salpetersäure entsteht ein Niederschlag des Doppelsalzes von Zinnchlorid und Chlorkalium in regulären Oktaedern. (Str.)



Fig. 599.

Die aufgezählten Reaktionen*) gestatten jeweils immer nur das Vorhandensein einer Substanz in einem Gemenge nachzuweisen; falls man also nicht darüber orientirt ist, welche Substanzen etwa in der zu untersuchenden Lösung ausschließlich vorhanden sein können, so müsste man nacheinander alle Reaktionen anwenden und hätte auch dann

*) Vielleicht könnten auch die in der organischen Chemie häufig beobachteten Metallverbindungen, wie z. B. die in Bd. I. Seite 516 erwähnten Verbindungen mit

noch keine Gewissheit, da manche derselben unzuverlässig sind und für verschiedene Stoffe z. B. Cadmium überhaupt keine einigermaßen brauchbare Reaktion bekannt ist.

Für spezielle Zwecke namentlich petrographische Untersuchungen hat man sich bemüht ein Verfahren ausfindig zu machen, welches allgemeine Anwendung finden kann und nach und nach alle vorhandenen Stoffe aufzudecken vermag, ähnlich wie das System der gewöhnlichen qualitativen Analyse.

Man ist indess in dieser Richtung noch nicht weit gelangt und bei einigen wenigen Versuchen stehen geblieben.

Bořicky setzt die zu untersuchende Substanz in einem Tropfen 3—4procentiger Kieselflusssäure auf einen mit geschmolzenem Canadabalsam gefirnissten Objektträger und lässt den Tropfen verdunsten. Es bleiben dann krystallisirte Fluorsiliciumsalze zurück, aus deren Form sich Schlüsse auf die Natur des darin enthaltenen Metalls ziehen lassen.

Behrens löst die Substanzen falls sie Kieselsäure enthalten, was bei Mineralien meist zutrifft, in Flusssäure auf und entfernt das Fluorsilicium durch Abdampfen mit Schwefelsäure in kleinen Platinschälchen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und die noch übrigbleibenden Sulfate von Calcium, Baryum und Strontium wieder in heißer Schwefelsäure gelöst und aus dieser zur Krystallisation gebracht.

Haushofer*) empfiehlt ebenfalls die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure zu der mikroskopischen Analyse. Besonders charakteristisch krystallisiren daraus die Sulfate von *Ba*, *Sr*, *Ca* und *Pb*.

Kupfer giebt Täfelchen von hexagonalem oder rhombischem Habitus. Lässt man den Flüssigkeitstropfen mit den Krystallen auf dem Objektglase einige Minuten der Luft ausgesetzt, so nimmt er rasch Wasser auf und die Krystalle zerfließen; bald aber erscheinen an ihrer Stelle die blassblauen flachen Prismen des Kupfervitriols mit ihren unsymmetrischen Formen.

Die Gegenwart verhältnismäßig untergeordneter Mengen anderer Schwermetalle übt einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung der Krystalle aus.

Bei Eisen bilden sich rhombische Täfelchen von 87°, zuweilen mit abgestumpften Ecken.

Zink giebt flache, manchmal cannelirte Prismen mit schiefer Endigung, gewöhnlich aber an den Enden unsymmetrisch gegabelt und ausgezähnt, nicht selten an die Formen des Gyps erinnernd.

Anilin etc., bei mikrochemischen Methoden Verwendung finden, da sie meist schönere Krystalle liefern, als rein anorganische Präparate.

*) Sitzb. d. math.-phys. Cl. d. Münch. Akad. 1885, Heft IV, 403.

Silber giebt flache rhombische Pyramiden mit spitzem Basiswinkel von 77°.

Arsen giebt scharfe Oktaeder von arseniger Säure.

Antimon flachprismatische Krystalle, welche entweder elliptische oder symmetrisch sechseckige Umrisse besitzen oder in feinen Nadeln erscheinen. Bei fortschreitender Wasseraufnahme des Tropfens erscheinen an ihrer Stelle kleine beiderseits zugespitzte Prismen, welche meist zu sternförmigen Gruppen verwachsen sind.

Borsäure bildet Täfelchen von hexagonalem Habitus, daneben auch prismatische Formen.

c) Vergleichende Krystallanalyse.

Wenn die beiden beschriebenen Methoden, die mikrophysikalische und mikrochemische, bis jetzt nur in geringem Maße Anwendung gefunden haben, so dürfte dies in gewissen Schwierigkeiten, die ihnen anhaften, wohl begründet sein.

Was die erste Methode anbelangt, so erfordert sie nicht nur umfassende Uebersicht über die Gesetze der theoretischen Krystallographie, sondern ebenso sehr praktische Uebung im Bestimmen von Krystallen, Kenntnisse, welche dem Chemiker, der bei der gewaltigen Ausdehnung seiner Wissenschaft nur wenig Gelegenheit für derartige zeitraubende Studien finden kann, in der Regel nicht zu Gebote stehen, und selbst wenn dies der Fall wäre, so bleibt die mikroskopische Bestimmung einer Krystallform, namentlich wenn sie complicirt ist und sich die Krystalle nicht leicht zum Rollen und Feststehen in verschiedenen Lagen bringen lassen, immerhin eine mühsame Arbeit, die oft Wochen in Anspruch nimmt und sehr große Anforderungen an die Geduld des Experimentators stellt.

Die zweite Methode umgeht die Schwierigkeiten der Krystallbestimmung, da sie in erster Linie nur Gewicht darauf legt, dass überhaupt ein Niederschlag entstehe und das krystallographische Moment nur insofern beizieht, als sie verlangt, dass die Formen dieses Niederschlags äußerlich eine gewisse Aehnlichkeit mit bestimmten durch Abbildungen fixirten Typen haben sollen, eine Vergleichung, die meist auch Demjenigen ohne Schwierigkeit möglich ist, der sich mit dem Studium der Krystallographie nicht näher befasst hat.

Beiden Methoden haftet nun aber im gleichen Maße eine Unsicherheit an, auf welche insbesondere G. Brügelmann*) hingewiesen hat, nämlich die Möglichkeit, dass in die sich ausscheidenden Krystalle eine

---

*) Chemisches Centralbl. 1883. Nr. 30—32.

fremde gleichzeitig in Lösung befindliche Substanz eintritt, wie dies in Bd. I. Seite 420 u. ff. eingehend erörtert wurde und so nicht nur zu Missbildungen der Krystalle, sondern auch zu irriger Beurtheilung der Quantität der nachzuweisenden Substanz und zu völligem Uebersehen gleichzeitig vorhandener anderer Stoffe Anlass geben kann.

Wäre Bildung von Mischkrystallen nur bei isomorphen Körpern möglich, so ließen sich die daraus entspringenden Unsicherheiten einigermaßen controliren und kämen deshalb nur in geringem Maße in Betracht. Da nun aber solche auch bei chemisch und krystallographisch nur wenig verwandten Substanzen möglich sind — wobei natürlich nicht in Betracht kommt, welche theoretische Vorstellung man sich über deren Molekularconstitution bildet — so verdient dieser Einwand alle Beachtung und ich möchte denselben nicht, wie Streng und Renard annehmen, als für Niederschläge nicht in Betracht kommend ansehen. Manche Fälle, die in der analytischen Chemie kurz in der Weise beschrieben werden, dass man sich ausdrückt, der Niederschlag »reiße« diese und jene fremde Substanz mit, dürften wohl auf Bildung von mikroskopischen Mischkryställchen zurückzuführen sein und das Beispiel von Salmiak und Eisenchlorid (Bd. I. S. 427) zeigt, dass schon bei sehr geringer Concentration der fremden Substanz eine Aufnahme in Krystalle möglich ist, dass also nicht wie man häufig annimmt, die Bildung von Mischkrystallen erst dann eintritt, wenn diese Concentration so groß ist, dass die fremde Substanz auch für sich allein auskrystallisirte.

Sichere Resultate werden somit auf die eine, wie auf die andere Weise nur dann zu erhalten sein, wenn man die Stoffe zunächst nach den gewöhnlichen Methoden der analytischen Chemie trennt und dann erst einzeln mikroskopisch untersucht. In diesem Falle möchte indess der Werth der Krystallanalyse sehr gering erscheinen; denn wenn erst einmal die Scheidung der Stoffe vollzogen ist, so dürfte das Resultat der Analyse in weitaus den meisten Fällen schon so sehr gesichert sein, dass eine weitere mikroskopische Untersuchung nur als lästige, umständliche und doch ganz überflüssige Beigabe erscheint, die man sich deshalb ersparen wird.

Abgesehen von speziellen Fällen, wie der Untersuchung von Gesteinsdünnschliffen und überhaupt solcher Substanzen, die aus diesem oder jenem Grunde nur in sehr geringen Mengen zu erhalten sind, dürften die beiden beschriebenen Methoden deshalb nur geringe Verbreitung finden.

Ganz anders verhält sich dies nun bei derjenigen Methode der Untersuchung, welche ich als Krystallanalyse im engeren Sinne oder um keine Verwechslung möglich zu machen mit dem Worte »vergleichende Krystallanalyse« bezeichne. Das Wesen derselben besteht in unmittel-

barem Vergleich der krystallographischen Eigenthümlichkeiten der zu untersuchenden Substanz mit den Eigenschaften derjenigen, mit welcher sie identisch oder von welcher sie verschieden sein soll.

Unter den krystallographischen Eigenthümlichkeiten verstehe ich dabei nicht einzig die Krystallform, sondern alle Eigenschaften, welche zur Bildung von Krystallen Anlass geben und welche im vorliegenden Buche so eingehend erörtert worden sind, dass eine Wiederholung hier überflüssig erscheint. Aus diesem Grunde habe ich es auch für zweckmäßig erachtet, nicht eine besondere Anleitung zu diesem Verfahren zu geben, sondern nur den vorliegenden Anhang dem Buche beizufügen; denn wer sich der Methode bedienen will, wird nicht umhin können, sich auf dem Gebiete der Molekularphysik, wie es hier eingehend behandelt ist, umzusehen, und erst bei einem gewissen Ueberblick über diese Erscheinungen, der indess sehr leicht zu gewinnen ist, wird es möglich sein, die Methode mit Vortheil anzuwenden. Indem ich also auf den Hauptinhalt des Buches verweise, verzichte ich auf alle einleitenden Erörterungen und trete sofort in medias res ein.

In erster Linie soll die vergleichende Krystallanalyse eine Beihülfe bei den Arbeiten im organischen chemischen Laboratorium sein, speziell bei denjenigen Arbeiten, welche die Neudarstellung von Präparaten bezwecken und die oft wesentlich dadurch erschwert sind, dass nach gelungener Darstellung die Frage zu entscheiden ist, ob die Verbindung mit einer schon bekannten identisch oder davon verschieden und ob sie rein oder in mehr oder minderem Maße mit fremden Stoffen verunreinigt ist. Der günstigste Fall ist derjenige, wenn die Substanz unzersetzt schmelzbar ist. Man beginnt mit der Untersuchung des Schmelzflusses.

A. Schmelzprobe.

Man bringt ein kleines Körnchen der Substanz auf einen Objektträger, bedeckt es mit einem gewöhnlichen flachen Deckglas und erwärmt bis zum Schmelzen, so dass der Schmelzfluss einen nicht zu großen Kreis mitten unter dem Deckglas einnimmt. Erfüllt derselbe den ganzen Raum, so war das Körnchen zu groß, und man wiederholt den Versuch mit einem kleineren.

Nun bringt man ein kleines Körnchen derjenigen Substanz, mit welcher die erste identisch sein soll, an den Rand des Deckglases, erhitzt abermals und bewirkt durch Neigen eventuell auch durch Drücken auf das Deckglas, dass sich der zweite Schmelzfluss ebenfalls in den capillaren Raum hineinzieht und mit dem ersten zur Berührung kommt.

Ist es unentschieden, ob die Substanz nicht auch mit einer zweiten identisch sein könnte, so bringt man jene ebenso an die gegenüber-

liegende Seite des Deckglases. Bei einiger Uebung kann man sogar gleichzeitig alle vier Seiten ausnützen und somit die Substanz gleichzeitig hinsichtlich ihrer Identität mit einer von vier anderen prüfen.

Man lässt nun abkühlen und beobachtet während dessen unter dem Mikroskop die Contaktzone der Schmelzflüsse. Um allzu rasches Erstarren zu verhindern, setzt man gleichzeitig die kleine Flamme unter und regulirt die Erwärmung (eventuell unter Beihülfe des abkühlenden Luftstromes) so, dass die Krystalle nur langsam wachsen und sich möglichst regelmäßig, mit ebenen Flächen und scharfen Kanten ausbilden. Tritt die Krystallbildung nicht von selbst ein, so bringt man kleine Körnchen der betreffenden Substanzen als Krystallerreger in die flüssige Masse an den Rand des Deckglases. Ist die Abkühlung schon so weit vorgeschritten, dass die Masse zähflüssig, harzartig geworden ist, so muss man wieder etwas erwärmen, bis die Kryställchen regelmäßig zu wachsen beginnen.

Hinsichtlich des gegenseitigen Verhaltens der in Contakt stehenden Schmelzflüsse können nun verschiedene Fälle eintreten.

Erster Fall. Die Contaktzone bleibt länger flüssig als die Gebiete, in welchen sich die reine Substanz befindet. Sie erstarrt dann später plötzlich als trübes Aggregat und es gelingt auf keine Weise, auch nicht bei sehr langsamer Kühlung, die Krystalle ungeändert durch die Contaktzone durchwachsen zu lassen.

Zweiter Fall. Die Krystalle zu beiden Seiten der Contaktzone wachsen bis zur Berührung weiter und verfilzen sich schließlich, indem die einen in die Zwischenräume zwischen den andern hineinwachsen.

Dritter Fall. Es bildet sich in der Contaktzone ein Niederschlag, eine krystallinische oder gasförmige Ausscheidung.

Vierter Fall. Die Schmelzflüsse sind überhaupt nur in beschränktem Maße mischbar, gehen also nicht allmählich in einander über, sondern berühren sich längs einer scharfen Grenzlinie (-fläche).

In diesen vier Fällen sind die beiden zu vergleichenden Substanzen sicher chemisch verschieden, sei es atomistisch oder molekular, d. h. im gewöhnlichen Sinne oder als physikalisch isomere Modifikationen oder Verbindungen mit verschiedenem Krystallwassergehalt und dergleichen.

Die Entscheidung darüber, ob nur zwei verschiedene enantiotrope oder monotrope Modifikationen vorliegen, wird leicht erbracht, indem man das Präparat allmählich wieder bis zum Schmelzen erhitzt. Tritt keine Verschiebung der Grenzen ein, so handelt es sich nicht um derartige Modifikationen*). Bei Verschiedenheit des Krystallwassergehaltes

---

*) Chemisch isomere Modifikationen und solche physikalisch isomere, die keine Umwandlung im festen Zustand gestatten, lassen sich nicht unterscheiden.

u. dergl. zeigt sich eine sehr erhebliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte, Zerfallen der wasserreicheren Verbindung vor dem Erhitzen, gegenseitiges Aufzehren der Krystalle je nach Erwärmen oder Abkühlen und man kann durch Abdampfen des Krystallwassers die daran reichere Verbindung in die andere überführen.

Fünfter Fall. Die Krystalle wachsen unverändert aus dem Bereich der einen Substanz durch die Contaktzone in das der andern.

In diesem Falle sind die Substanzen entweder identisch oder sie sind isomorph und bilden Mischkrystalle in jedem beliebigen Verhältnis. Um die beiden Fälle zu trennen, giebt gewöhnlich schon die erhebliche Verschiedenheit des Schmelzpunktes (unerhebliche kann auch durch geringe Verunreinigungen bedingt sein) einen Anhaltspunkt. Ein sehr sicheres Unterscheidungsmittel liefert die Bildung allotroper Modifikationen, wenn die eine oder andere Substanz solche besitzt.

Um diese aufzufinden, erhitzt man das Präparat erheblich über den Schmelzpunkt und legt es dann mit dem Deckglas nach unten auf eine größere Quecksilbermasse oder eine dicke kalte Metallplatte. Nach völliger Abkühlung bringt man es von Neuem unter das Mikroskop und erwärmt vorsichtig allmählich, bis wieder Schmelzen eintritt. Die Erscheinungen, die sich zeigen, wenn eine zweite Modifikation vorhanden ist, sind im ersten Bande ausführlich beschrieben worden. Sind die beiden Substanzen nicht identisch, sondern nur isomorph, so macht die Umwandlung an der Contaktzone Halt.

Existiren solche Modifikationen nicht, so kann man durch Ueberführung beider Substanzen in andere Verbindungen durch Behandlung mit geeigneten Reagentien zuweilen in einfacher Weise Sicherheit gewinnen, ob Identität oder Isomorphie vorliegt.

Sechster Fall. Die Krystalle wachsen zwar aus dem einen Gebiet in das andere hinüber, sie schließen sich aber dort nicht, wie im ersten, dicht aneinander, sondern es bleiben mit Flüssigkeit erfüllte Zwischenräume, in welchen die Erstarrung erst später plötzlich eintritt.

Man erkennt leicht, dass es sich in diesem Falle um Verunreinigung des einen Präparats handelt. Sie bildet mit einem Theil desselben eine erst bei niedriger Temperatur erstarrende Mischung. Gewöhnlich erscheint dann auch der Habitus der Krystalle in dem verunreinigten Präparat etwas geändert.

Siebenter Fall. Enthält das eine Präparat Verunreinigungen, welche darin als (isomorphe) Mischung enthalten sind, so sieht man diese fremden Substanzen nicht getrennt auftreten, kann vielmehr auf ihre Existenz nur schließen aus dem etwas geänderten Habitus der Krystalle und namentlich der Verschiedenheit des Schmelzpunktes der verunreinigten Substanz und, falls dieselbe Umwandlung in eine andere Modifikation

egstattet, an der verminderten Umwandlungsfähigkeit. Es kann geradezu durch die Beimischung bedingt werden, dass beim Erstarren das eine (reine) Präparat nur in dieser, des andere (verunreinigte) nur in der anderen Modifikation auftritt.

B. Lösungsprobe.

Man zerdrückt einige Körnchen der zu untersuchenden Substanz auf einem Objektträger durch Aufpressen eines zweiten Objektträgers, feuchtet sie mit einem kleinen Tröpfchen des Lösungsmittels an, bringt ein uhrglasförmiges Deckglas auf und erhitzt bis zum Sieden. War das Mengenverhältnis von Substanz und Lösungsmittel günstig gewählt, so bleiben dabei einige Fragmente ungelöst, die als Kerne für die beim Abkühlen auftretende Krystallisation dienen.

In gleicher Weise stellt man auf einem andern Objektträger eine Lösung derjenigen Substanz her, mit welcher die erste verglichen werden soll. Sobald dies geschehen, hebt man diesen Objektträger auf, bringt ihn in stark geneigter Lage in die Nähe des Deckglasrandes des ersten und schiebt gleichzeitig mittelst einer Pincette das Deckglas bis nahe zum unteren Rande des Objektträgers und zur Berührung mit dem Rande des ersten Uhrglases, wie Fig. 600 zeigt, worauf man dann den Objektträger ganz nach oben abschiebt, so dass die zweite Lösung am Rande des ersten Uhrglases hinabfließt und sich in Form eines Ringes um das erste Präparat herumzieht. Diese Operation, die bei einiger Uebung sehr leicht und sicher gelingt, muss natürlich ausgeführt werden, so lange die zweite Lösung noch hinreichend heiß und nicht durch Ausscheidung von Krystallen breiig geworden ist.

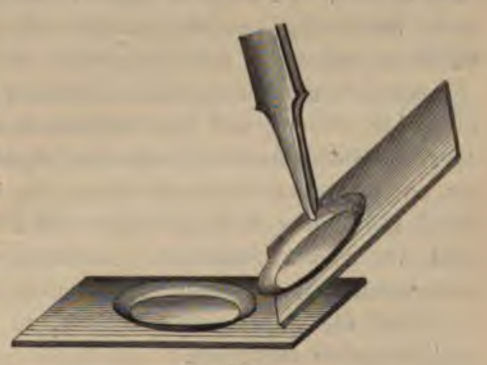


Fig. 600.

Das combinirte Präparat wird nun wieder nahe bis zum Siedepunkt erhitzt, doch mit der Vorsicht, dass nicht wirkliches Sieden eintritt, da die entstehenden Dampfblasen die Anordnung der beiden Lösungen stören würden. Die beim Wiederabkühlen eintretende Krystallisation beobachtet man hierauf mit Hilfe des Mikroskops. Dieselben Fälle, welche bei den in Contakt stehenden Schmelzflüssen erörtert wurden, kommen mutatis mutandis auch hier in Betracht, wenn auch minder scharf ausgeprägt. Dagegen gestattet der Versuch mit Lösungsmitteln einige Fragen

zu erledigen, die bei der Schmelzmethode nicht in allen Fällen sicher beantwortet werden können, so namentlich die Entscheidung, ob Molekülverbindungen mit dem Lösungsmittel, isomere Modifikationen, Mischkrystalle oder Verunreinigungen vorliegen.

Die erste Frage erledigt sich leicht durch Wechsel des Lösungsmittels, da z. B. wasserhaltige Verbindungen aus Alkohol wasserfrei oder mit weniger Krystallwasser sich ausscheiden, indem ein Theil des Wassers im Alkohol zurückbleibt u. s. w.

Die zweite und dritte Frage finden ihre Erledigung dadurch, dass man, wie oben, eine heiße Lösung der einen Substanz herstellt, diese bis zur Zimmertemperatur abkühlen lässt, durch Hin- und Herschieben des Deckglases die entstandenen Krystalle in kleine Fragmente zerreibt, nun das Deckglas abhebt, mitten in den Brei ein Kryställchen der zweiten Substanz einlegt, das Deckglas wieder aufsetzt, kräftig andrückt, so dass etwa übrig gebliebene Luftblasen entweichen und nun mittelst des Mikroskops beobachtet, ob die eingebrachte Substanz eine Aenderung erfährt. Ist sie eine andere Modifikation, so wird sie nach und nach vollständig von den umgebenden Krystallfragmenten der ersten Substanz aufgezehrt oder umgekehrt, sie zehrt diese auf.

Handelt es sich um einen Fall von Isomorphie, bei welchem unbeschränkte Bildung von Mischkrystallen möglich ist, so wird der Krystall oder die benachbarten Fragmente oberflächlich angeätzt und es findet bis zu gewissem Grade ebenfalls ein Aufzehren der einen Krystallart durch die andere statt, dasselbe wird aber immer langsamer und kommt bald völlig zum Stillstand. Auffälliger wird die Erscheinung, wenn man wiederholt schwach erwärmt und wieder abkühlen lässt.

Sind die Substanzen identisch, so tritt natürlich keinerlei gegenseitige Beeinflussung ein.

Verunreinigungen endlich sieht man, falls sie nicht etwa mit der Substanz, in welcher sie enthalten sind, Mischkrystalle bilden können, neben der einen Substanz da und dort auskrystallisiren, namentlich wenn man die Lösung, sei es an freier Luft, sei es im Exsiccator langsam (mit Deckglas bedeckt) eindunsten lässt. Nach dem Eindunsten lässt man, um das Präparat durchsichtiger zu machen, einen Tropfen Benzol oder einer anderen Flüssigkeit, welche sich gegen den Rückstand indifferent erweist, zwischen Deckglas und Objektträger einfließen, wodurch sich die inneren Reflexionen vermindern und die gebildeten Krystalle deutlicher erkennbar werden.

In manchen Fällen erscheint es zweckmäßig, zum besseren Nachweis der Verunreinigungen fraktionirte Krystallisation oder Extraktion in Anwendung zu bringen. Man pulverisirt die Substanz, feuchtet sie mit einem Lösungsmittel an, presst dieses aus und überlässt den aus-

gepressten Tropfen auf einem Objektträger der Verdunstung, feuchtet abermals an, presst wieder aus u. s. f., bis alle Substanz in Lösung übergeführt ist. Sind Verunreinigungen vorhanden, so zeigen die Rückstände auf den verschiedenen Objektträgern verschiedene Beschaffenheit. Bei der fraktionirten Krystallisation löst man die Substanz vollständig, lässt abkühlen, dekantirt die Mutterlauge vom Rückstand, dampft dieselbe etwas ein, lässt abermals krystallisiren u. s. w., so dass man eine Serie krystallinischer Rückstände erhält, die man der mikroskopischen Untersuchung unterwirft.

Erhebliche Schwierigkeiten treten ein, wenn die Verunreinigung in Form von Mischkrystallen vorhanden ist. Am ehesten läßt sie sich dann nachweisen, indem man die Substanz mittelst geeigneter Reagentien in andere krystallisirbare Verbindungen überführt, wobei im einen oder andern Fall die Fähigkeit der Bildung von Mischkrystallen verloren geht.

Glaubt man die Verunreinigungen richtig erkannt zu haben, so muss ein Controlversuch in der Weise ausgeführt werden, dass man ein reines Präparat mit den vermutheten Stoffen wirklich verunreinigt und diese Mischung auf ihre Identität mit dem gegebenen Stoffe prüft.

Nicht selten kann gerade die Aenderung der Eigenschaften einer Substanz durch gewisse Verunreinigungen zu deren Auffindung dienen.

Um auch auf flüssige und gasförmige Körper die Krystallanalyse zur Anwendung bringen zu können, besteht das einfachste Mittel darin, dass man sie mit passenden Reagentien versetzt, welche damit krystallisirbare Verbindungen liefern. Bei Gasen kann man sich dabei der in Fig. 2, Bd. II, pag. 126 dargestellten Gaskammer bedienen, welche gestattet, die Bildung der Krystalle direkt mikroskopisch zu verfolgen.

Alle bis jetzt besprochenen Methoden bezweckten lediglich die Untersuchung der Identität oder Nichtidentität zweier gegebenen, wirklich oder wenigstens nahezu reinen Präparate. Eine wesentlich schwierigere Aufgabe bildet die Analyse von Gemischen. Da glücklicherweise die Fähigkeit der Bildung von Mischkrystallen eine relativ seltene zu sein scheint, so kann man in dieser Hinsicht schon allein durch fraktionirte Extraktion oder Krystallisation sehr viel erreichen, namentlich wenn nacheinander verschiedenartige Lösungsmittel angewandt werden. Ich habe früher zu diesem Zwecke einen automatisch wirkenden, durch ein Uhrwerk getriebenen Apparat construirt, welcher die verschiedenen Tropfen der Reihe nach auf verschiedene Objektträger bringt, hatte indessen nie Gelegenheit, denselben praktisch zu erproben.

Es kommt weiter hinzu, dass die Anzahl von Substanzen, welche in den wirklich praktisch in Betracht kommenden Fällen mit einander gemengt sind, nicht sehr groß ist, dass man sich über ihre mögliche

chemische Zusammensetzung ziemlich zuverlässige Vorstellungen machen kann, so dass es häufig gelingt, indem man nun diese eventuell in Betracht kommenden Substanzen mikroskopisch untersucht, sie unter dem Gewirr der Krystallisationsprodukte des Gemisches wieder zu erkennen und so sichere Anhaltspunkte zur Auflösung des Gemenges in seine Bestandtheile zu gewinnen. Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich annehme, dass gar manche langwierige Operation bei chemischen Arbeiten erspart werden könnte, wenn man das Mikroskop in dieser Weise, mehr als es bis jetzt geschieht, als Hülfsmittel beiziehen würde. Die ganze Arbeit der chemischen Analyse wird es natürlich nicht leisten können, man wird aber damit vielfache gute Weisungen gewinnen können und wenn erst einmal die Bestandtheile eines Gemenges isolirt sind, dann wird häufig in der beschriebenen Art zur Feststellung deren Identität das Mikroskop weit bessere Dienste leisten können als manche zeitraubende, mühsame und durch die Menge des anzuwendenden Materials sehr kostbare Analyse durch Verbrennung.

Man könnte es auffallend finden, dass ich in einer Sache, die meiner eigentlichen Berufsthätigkeit so fern liegt, ein Urtheil äußere. Meine Ansicht gründet sich indess nicht allein auf eigene Arbeiten; eine Anzahl befreundeter Chemiker hatte die Freundlichkeit, mir gelegentlich Mittheilung zu machen, wo es ihnen schien, dass das Mikroskop in die chemische Untersuchung helfend eingreifen könne und die Resultate, welche damit erzielt wurden, fielen meist zur Befriedigung aus. Es war ursprünglich meine Absicht, an einer Reihe derartiger wirklich ausgeführter Beispiele Belege für obige Behauptung anzufügen, indess gestattet mir dies die spärliche Muße, die mir zur Verfügung steht, für jetzt nicht; vielleicht wird später an anderem Orte Gelegenheit geboten sein, darauf zurückzukommen*).

2. Strukturanalyse.

a) Gesteine und Schlacken.

Die Thatsachen der Molekularphysik gestatten noch in anderer Weise eine Verwerthung zu analytischen Zwecken, als einzig zur Ermittlung der chemischen Constitution. Die meisten in der Natur vorkommenden Körper sind, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, nicht homogen, erscheinen vielmehr unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner Kryställchen, amorpher Partikelchen u. s. w., und bei genügender Kennt-

*) Das optische Institut von Dr. C. Zeiß in Jena hat nach meinen Vorschlägen ein möglichst vereinfachtes Mikroskop für krystallanalytische Zwecke construirt. Dasselbe kostet mit feiner Einstellung, welche aber entbehrlich ist, 260 Mk.

nis der verschiedenen Zustandsänderungen der Materie ist es nicht selten möglich, weitgehende Schlüsse über die Art und Weise der Bildung des Körpers zu ziehen, über die Stoffe, aus denen er entstanden ist, über die Temperatur zur Zeit seiner Bildung, über die Geschwindigkeit der Abkühlung und Erhitzung und viele andere derartige Fragen, die in dieser oder jener Hinsicht von großem Interesse sein können.

In dieser Hinsicht muss in erster Linie der zahlreichen petrographischen Arbeiten gedacht werden, die in Rosenbusch's Physiographie der Gesteine eine so sorgfältige und gründliche Bearbeitung gefunden haben, dass es genügt, auf dieses eine Werk zu verweisen, zumal demselben am Schlusse noch eine reichhaltige Übersicht der gesammten Literatur beigegeben ist. Von besonderem Vortheil werden derartige Untersuchungen dann, wenn man sich nicht darauf beschränkt, das in der Natur Gebotene zu beobachten, sondern versucht, entsprechend der Hypothese, zu welcher die Beobachtungen geführt haben, den betreffenden Körper künstlich aus seinen Bestandtheilen herzustellen und zu prüfen, ob wirklich das künstliche Produkt in allen Beziehungen mit dem natürlichen übereinstimmt.

So schließt sich denn an die Untersuchung der Gesteine unmittelbar diejenige der künstlichen Schmelzflüsse an, unter welchen die Schlacken, welche sich bei der Eisengewinnung bilden, den natürlichen Gesteinen am nächsten stehen.

Eine sehr eingehende und erfolgreiche Untersuchung der Schlacken verdankt man J. H. L. Vogt*) in Christiania.

Außer den Schlacken haben noch eine Reihe anderer, nicht unmittelbar bei technischen Prozessen in Betracht kommenden Schmelzflüsse Bearbeitung gefunden, doch bei weitem noch nicht in dem Maße, wie es sowohl von wissenschaftlichem wie technischem Standpunkte wünschenswerth wäre. Es mag hier erinnert werden an die Arbeiten von G. Rose**) über Titansäure. Eine große Reihe eigener Untersuchungen hat O. Schott in einem besonderen Buche***) zusammengestellt. Es sei nur erwähnt, dass darin nachfolgende Themata behandet werden:

1) Krystallisation von Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorblei, Chlorsilber, Fluorcalcium, Bleioxyd, Calciumsulfat, Baryumsulfat, Strontiumsulfat, Bleisulfat, Baryumcarbonat, Strontiumcarbonat, Calciumphosphat — aus geschmolzenem Chlornatrium.

2) Fluorcalcium, Natriumoxyd, Calciumoxyd, Baryumoxyd, Natrium-

*) Om Slaggers af samansättningen beroende kristallisations-förhållanden. Aftryck ur Jern kontorets Annaler 1885. Stockholm.

) Erdmann's Journ. **150, 217.

***) Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1880.

sulfat, Calciumsulfat, Baryumsulfat, Bleisulfat, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Baryumcarbonat, Strontiumcarbonat, Calciumphosphat — aus geschmolzenem Calciumchlorid.

3) Fluorcalcium, verschiedene Oxyde, Natriumsulfat, Baryumsulfat, Calciumcarbonat, Baryumcarbonat, Bleisulfat — aus geschmolzenem Chlorbaryum.

4) Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, Calciumphosphat — aus Natriumsulfat.

5) Calcium-, Baryum- und Strontiumcarbonat — aus Natriumcarbonat.

6) Chlornatrium, Chlorcalcium, Bleichlorid — aus Salpeter.

7) Die geschmolzenen Nitrate der alkalischen Erden als Lösungsmittel*).

Zur mikroskopischen Beobachtung bediente sich Schott statt der Objektträger kleiner Objektfläschchen, wie sie in Fig. 601 u. 602 dargestellt sind. Die mikroskopische Erwärmungsvorrichtung zeigt Fig. 603. *E* ist das durch eine Klemme *K* gehaltene Objektfläschchen, *M* eine kleine, zugleich zur Heizung und Beleuchtung dienende kleine Gasflamme, deren Leuchtkraft durch Eingießen von etwas Benzol in das Fläschchen *L*, eventuell auch einer dünnen Platindrahtspirale in die Flamme selbst, erhöht wurde. *H* ist eine durchlöcherte Kupferplatte getragen von dem Ring *G*, und *I* eine Glasplatte, beide zum Schutze des Mikroskopobjektivs.

Fig. 601. Fig. 602.

In Folge der Dicke der beobachteten Schicht und der lebhaften, durch die Temperaturdifferenzen bedingten Strömungen war die Beobachtung sehr schwierig und dürfte deshalb wohl die von dem Verfasser gebrauchte Einrichtung (siehe Bd. I. pag. 226) den Vorzug verdienen.

Eingehende Studien über einen technisch wichtigen Körper, das Porzellan, hat ferner Behrens veröffentlicht. Ich lasse einige Stellen seiner Mittheilung**) wörtlich folgen.

»Ehrenberg***) behauptete, das Porzellan sei eine geschmolzene Masse, in welcher ungeschmolzene Kaolinpartikelchen (Stäbchen und Kügelchen) vertheilt seien. Ochatz und Wächter†) halten es für ein Glas, in

*) Siehe auch G. Brügelmann, Ann. d. Phys. (2) **2**, 466. (Fortschritte d. Phys. **33**, 134.)

) Pogg. Ann. **150, 1873.

***) Pogg. Ann. **39**, 106, 1836.

†) Dingl. Journ. **106**, 322, 1847.

welchem sich Krystalle ausgeschieden haben. Letztere Ansicht ist die richtige... Das Porzellan gehört zu den schwierigsten mikroskopischen Objekten, sowohl was die Präparation als was die mikroskopische Untersuchung der Präparate anbelangt. Es muss zu außerordentlich dünnen

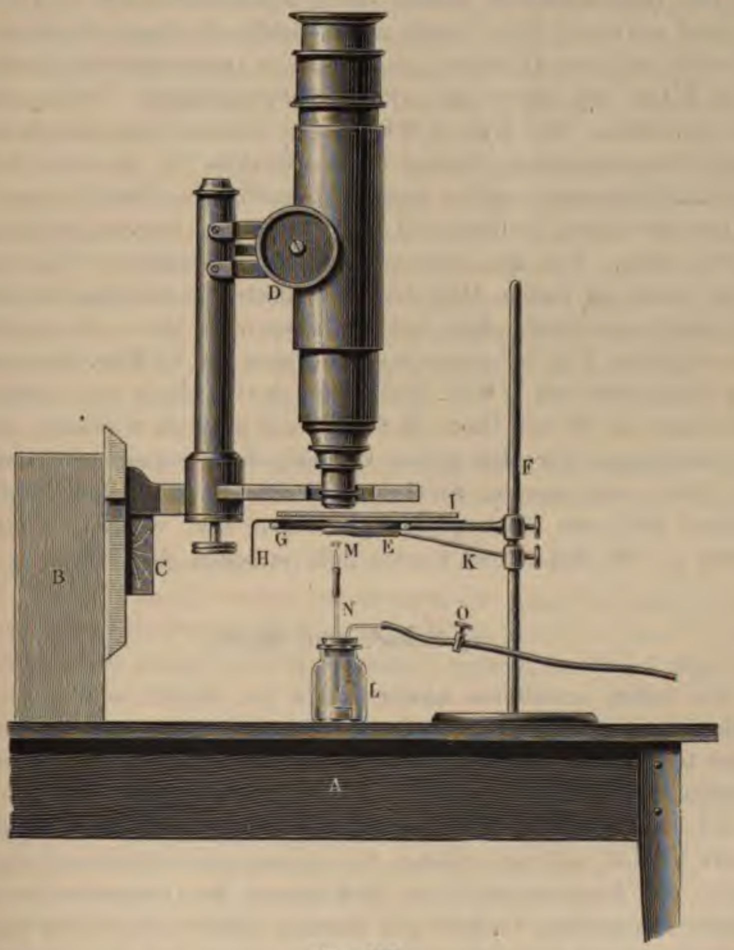


Fig. 603.

Plättchen verschliffen werden, dünner, als die feinkörnigsten Basalte, wobei es Neigung zeigt zum Zerbröckeln, und die Untersuchung der wohlpolirten Präparate muss bei der günstigsten Beleuchtung und mit den stärksten Objektiven, die wir besitzen, ausgeführt werden..... Man sieht*) hie und da lichte Flecke, die weder Belonite noch Körnchen enthalten, möglicherweise haben hier eingeschmolzene Quarzstückchen das Glas

*) In einem Dünnschliff des Deckels eines Berliner Porzellantiegels.

durch übergroßen Kieselsäuregehalt krystallisationsunfähig gemacht. Sonst kommen in diesem Porzellanpräparat nur noch kleine Luftbläschen vor. In anderen Porzellanschliffen (von Tiegeln und Schalen) finden sich daneben auch Quarzsplitter mit abgerundeten Kanten.

»Die Quarzstückchen haben einen Durchmesser von 3—40 Mikr., sie sind allemal klar, stark und gleichförmig doppeltbrechend: sie sind nicht, wie von G. Rose*) an größeren Quarzstückchen beobachtet ist, in Folge von durch das Glühen hervorgerufener Tridymitbildung trübe geworden. Die etwa 3 Mikr. breite Glaszone um dieselben zeigt ebenfalls Doppelbrechung, ähnlich der des Hyaliths**). Sie rührt her von Elasticitätsdifferenzen, welche durch eingeschlossene fremde Körper (hier die Quarzstückchen) bedingt sind, wie ich solches für den Hyalith nachgewiesen habe. Von den zahlreichen kleinen Einschlüssen des Quarzes ist hier nichts zu finden, statt der Einschlüsse von Silikaten, von Eisenoxyd findet man Glastropfen, und in diesen nicht selten eine auffallend große Gasblase, z. B. in einem Quarzstückchen von 20 Mikr. Durchmesser einen Glastropfen von 6 Mikr. und darin eine Glasbase von 3 Mikr. Es scheint fast, als ob der Quarz in Scharffeuer so weit erweichte, dass in ihm Bewegungen vor sich gehen können; dafür spricht auch der Umstand, dass man mitunter Stückchen antrifft, in deren Mitte sich eine ziemliche Zahl von Glaströpfchen gesammelt hat, während man dergleichen an den Ecken und Kanten äußerst selten sieht***).

c) Schnee und Hagel.

Die soeben erwähnten Anwendungen der Strukturanalyse, wie ich die Ermittelung der Bildungsverhältnisse aus der inneren Struktur der Körper kurz bezeichnen will, erstreckten sich auf Stoffe, die sämmtlich Aggregate verschiedener chemischer Verbindungen sind. Ein Beispiel, bei welchem es sich um Untersuchung eines chemisch einheitlichen Körpers handelt und auf welches die mikroskopische Untersuchung verbunden mit Experimenten zur Nachahmung der ermittelten Struktur ebenfalls von großem Vortheil sein dürften, bilden Schnee und Hagel.

Was zunächst den Schnee anbelangt, dessen Zusammensetzung aus zierlichen Sternen †) (Fig. 604 und 605, S. 570 und 571) bereits von

*) Abh. d. Berl. Ak. 1870.

**) Behrens, Wien. Ak. Ber. 1871, 29.

***) Diese Glastropfen erinnern an die von Tyndall (Die Wärme, eine Art der Bewegung. Braunschweig) beobachteten Schmelzfiguren in Eis, Fig. 604. Beide sind vermuthlich durch Einschlüsse bedingt, welche den Schmelzpunkt erniedrigen.

†) Eine Zusammenstellung von 119 beobachteten Schneefiguren (theilweise wiedergegeben in »Aus der Heimath« von Rossmässler, 1861, p. 10) hat J. F. A.

Keppler erwähnt wird, so hat Scoresby*) diese auf fünf Hauptarten zurückgeführt:

1) Dünne Blättchen. α) Sternförmige, β) regelmäßige Sechsecke; (a. einfache durchsichtige Blättchen, b. solche, welche innerhalb des Umfanges durch weiße Linien verziert sind, die wiederum kleine Sechsecke oder andere regelmäßige Figuren in großen Mannigfaltigkeiten bilden); γ) Zusammensetzungen von sechsseitigen Figuren; δ) Verbindungen von sechsseitigen Figuren mit Strahlen oder Zacken und hervorstehenden Winkeln.

2) Ein flacher oder kugeliger Kern mit ästigen Zacken in verschiedenen Ebenen. α) Solche, die aus einem dünnen durchsichtigen Krystalle von einer der oben beschriebenen Arten bestehen, von dessen Grund- und Seitenflächen sich kleine Spitzen erheben, welche mit dem Blättchen Winkel von 60° bilden. β) Figuren mit einem kugeligen weißen Kern, von welchem Strahlen nach allen Richtungen ausgehen.

3) Feine Spitzen oder sechsseitige Prismen, entweder zart und krystallartig oder weiß und rauh.

4) Sechsseitige Pyramiden.

5) Spieße oder Prismen, deren eines Ende oder beide Enden in der Mitte eines dünnen Blättchens in Gestalt einer sechsseitigen Scheibe stecken.

Rohrer**) unterscheidet:

»1) Schneekügelchen. Sie erscheinen dem Auge als runde, weiße, glanzlose, undurchsichtige Körper, von welchen einzelne einen kleinen Stiel haben, was jedoch nur als Seltenheit vorkommt. Unter dem Mi-

---

Franke in den »Denkschriften der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis zu Dresden« veröffentlicht. Siehe ferner: J. Müller, Lehrbuch der kosmischen Physik. Braunschweig 1861, p. 462, Fig. 248, 249 u. 250, und Lommel, Wind und Wetter. München, R. Oldenburg, 1872, p. 82.

Literatur zur Krystallisation des Eises: Leydolt, Wien. Ak. Ber. 1852, **7**, 477 (ergänzt durch die Beob. von Brewster, Smitson, Clarke, de Thury, Bolzenhart); Schrötter, Wien. Ak. Ber. 1853, **10**, p. 527; Schabus, ibid. p. 541; Brame, L'Inst. **21**, 273 (kommt zu drei Grundgestalten: Rhomboeder, Würfel und quadr. Prisma); A. u. H. Schlagintweit, Neue Untersuchung über die phys. Geographie u. die Geologie der Alpen. Leipzig 1854, p. 469—70, und Zeitschr. d. d. geolog. Ges. 1854, **6**, 260; J. S. Dana, System of Mineralogy 1854, 118; Kenngott, Wien. Ak. Ber. 1855, **16**, 157; Breithaupt, Freib. Berg- u. Hüttenz. 1860, **19**, 495 (Eiskrystalle, welche den Apatiten von Ehrenfriedersdorf an Form und Größe zu vergleichen); Peters, Wien. Ak. Ber. 1861, **43**, 435 (schneeartige Zwillingskrystalle in einer Höhle, ähnlich B. v. Cotta, Der Altai. Leipzig 1871, p. 38). Siehe auch Zeitschr. f. Kryst. 1888.

*) Meteorologie v. Kämtz, **1**, S. 408—410, und Fritsch, Wien. Ak. Ber. 1853, **11**, 492.

) Wien. Ak. Ber. 1859, **35.

kroskope untersucht, bestehen sie aus einer wirren Uebereinanderschichtung von kurzen sechsseitigen Prismen und unregelmäßigen, sehr dünnen Eisblättchen. Sie haben einen Durchmesser von 0,1''' bis 0,4'''...

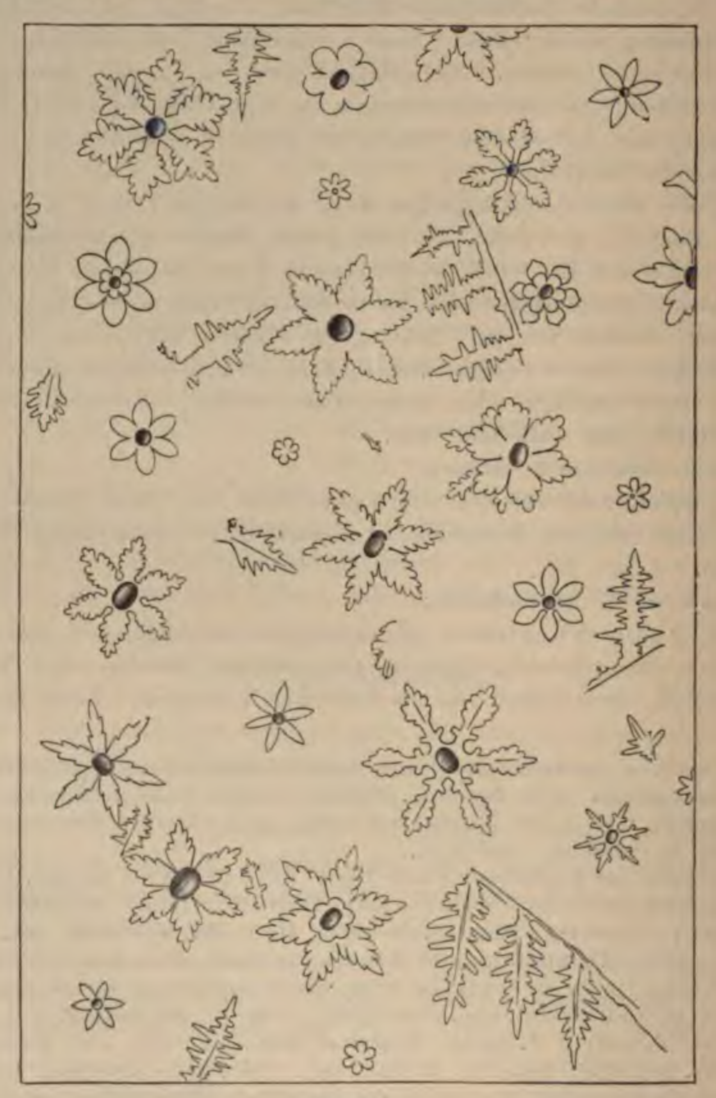


Fig. 604.

Zu ihnen gehören die sogenannten Graupen, welche sich nur durch ihre 1''' erreichende Größe und die weni[illegible] vollkommene Kugelgestalt von den Schneekügelchen unterscheiden, [illegible] rscheinlich die Eiskügelchen, wenn solche nicht vielmehr aus [illegible] n, die erst nach ihrer Bil-

dung gefroren sind, bestehen. Die Größe der letzteren, selten vorkommenden, schwankt zwischen 0,5''' und 0,8''' bei — 1,0° Temperatur

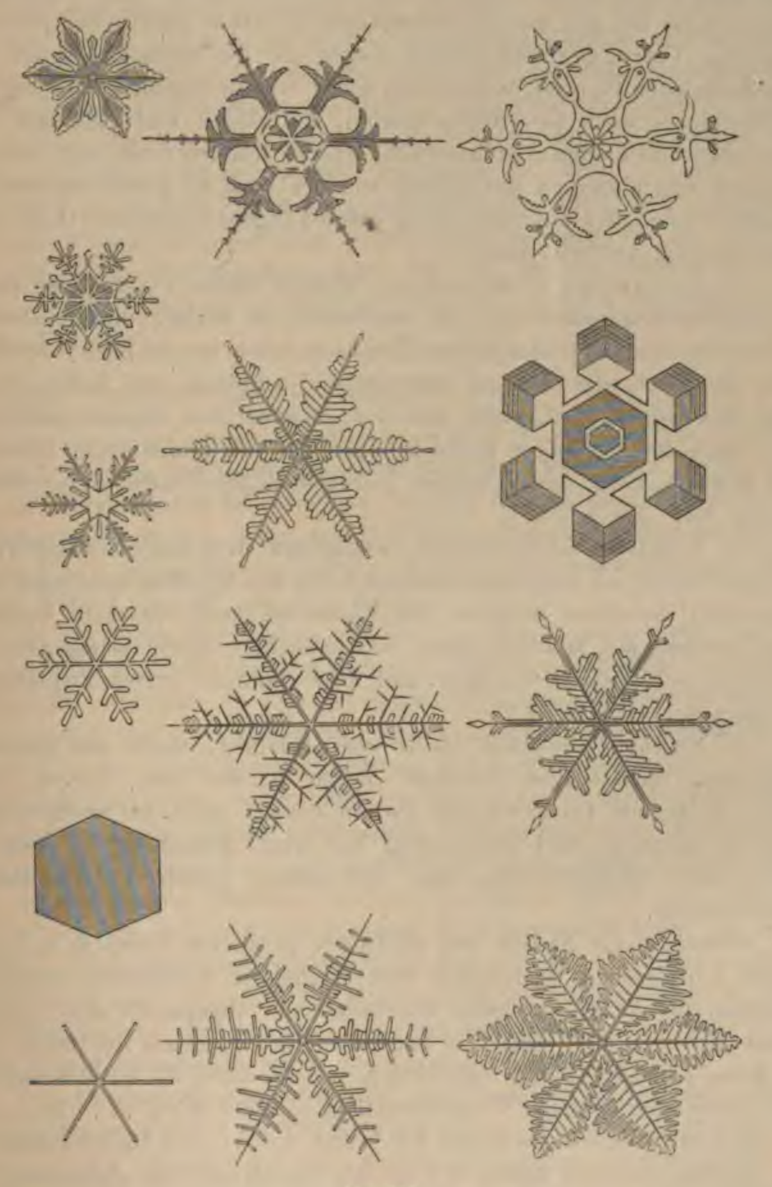


Fig. 605.

und zeigten selbe bisher unter dem Mikroskope keine unterscheidbaren Krystallgestalten.

»2) Klümpchen oder sandartiger Schnee. Ganz unregelmäßige, meist scharfe Körperchen, theils farblos glänzend und durchsichtig, theils matt, weiß und kaum durchscheinend, welche beide Formen aber weder bei dieser, noch bei den anderen Schneefiguren bisher gleichzeitig gefunden wurden. Unter dem Mikroskope zeigen sie die mannigfaltigsten und wunderlichsten Figuren, welche aus einer wirren Zusammenhäufung von sechsseitigen, auch vierseitigen Säulen, Pyramiden und Plättchen, Eiskügelchen und Eisbläschen bestehen, welche letztere nicht nur zwischen und auf den einzelnen Krystallen, sondern auch in deren Innerem gefunden werden, wo sie theils nach deren Längenaxe gereiht, theils auch unregelmäßig vertheilt sind.

»3) Igelartige Klümpchen; wurden bisher viel seltener als die vorhergehenden beobachtet; sie erscheinen als rauhe, undurchsichtige, mattweiße, rundliche oder unförmliche Klümpchen, welche nach jeder Richtung mit mehr oder weniger hervorragenden Spitzen und Zacken besezt sind, und bestehen ebenfalls aus einer verworrenen Zusammenhäufung, aber nach den bisherigen Beobachtungen nur von sechsseitigen Plättchen und Prismen, nebst scharfkantigen, unregelmäßigen Eistrümmern. Durchmesser 0,1‴ bis 1,8‴.

»4) Wollige Klümpchen; erscheinen dem Auge als mattweiße, wollige Flocken mit und ohne dichteren Kern, aus welchem manchmal beim Schmelzen gefiederte Strahlen von Eissternen zum Vorschein kommen, und bestehen aus äußerst zarten, haarähnlichen, häufig gebogenen, undeutlich sechsseitigen Gebilden und sehr dünnen, ovalen Eisplättchen. Durchmesser 1,2‴ bis 1,9‴.

»5) Nadeln; bestehen theils aus einzelnen, theils aus mehreren parallelen sechsseitigen Prismen, deren Ränder und Kanten theils glatt, theils mit verschiedenen Zacken besetzt sind; im ersteren Falle sind sie glänzend und durchsichtig wie Glas, Eisnadeln, im letzteren Falle matt, undurchsichtig und von etwas größeren Dimensionen, Schneenadeln.

»Bestehen die Nadeln aus mehreren parallelen Prismen, so liegen häufig Luftbläschen dazwischen und erscheinen ihre Enden wie abgebrochen, die sonst entweder zugespitzt oder abgerundet sind. Häufig findet sich bei den einfachen Nadeln an ihrem untern Dritttheile oder an ihrem einen Ende eine Verdickung, welche durch die beim Schmelzen sich zusammenziehenden Wassertröpfchen gebildet wird. . . . Die Länge der Nadeln wechselt zwischen 0,2‴ und 2,0‴. Der Querdurchmesser der größten erreicht selten 0,1‴. Die Dichtigkeit der gleichzeitig fallenden beträgt im Mittel 30‴ und wechselt zwischen 0 und 84‴.

»6) Pyramiden; kommen nur als große Seltenheit unter den Nadeln vor, und zwar als sechsseitige; solche und vierseitige finden sich

häufiger als mikropischer Bestandtheil der sandartigen Klümpchen. . . . Die Länge wechselt zwischen 0,5‴ und 1,0‴.

»7) Plättchen. Als Eisplättchen sind sie längliche Sechsecke, bei welchen der Längendurchmesser die doppelte Länge des queren hat, oder ovale von ungemeiner Dünne; als Schneeplättchen aber sind sie theils runde Scheiben, theils Sechsecke von gleichem Dnrchmesser. Mittlerer Längendurchmesser = 0,35‴. Dieselben veranlassen, häufig mit kleinen Eissternen gemischt, bei strengerer Kälte das Glitzern der Luft, indem sie in derselben mehr schweben als fallen.

»8) Sterne. Die am meisten vorkommende, durch ihre ungemeine Zierlichkeit und Regelmäßigkeit auffallendste Schneefigur, die bald in der glänzenden, durchsichtigen Eis-, bald in der mattweißen Schneeform erscheint, welche an Zartheit von der ersteren scheinbar weit übertroffen wird.

»Die Eissterne bestehen entweder:

»*a*) aus sechs einfachen Prismen, welche an einem Ende vereinigt als Radien eines Kreises in gleichen Winkeln auseinander gehen; oder aus den Ecken eines sechsseitigen, in der Mitte häufig durchlöcherten Plättchens hervorragen; oder nach Art der gefiederten Blätter an beiden Seiten 2—7 gegen das freie Ende zu sich verjüngende Prismen unter einem Winkel von 60° angesetzt haben;

»*b*) aus sechs Eisplättchen, welche von den Kanten, nicht von den Ecken eines Centralplättchens ausgehen und deren Seitenränder dicht aneinander schließen, so dass der ganze Stern ein einziges Plättchen zu sein scheint; oder es gehen von einem eingekerbten Centralplättchen sechs schmale, lange gerade Plättchen aus, welche entweder in einer rechtwinkligen Spitze enden, oder in drei runden, den Kleeblättern an den gothischen Bauwerken vollkommen gleichen Plättchen; während bei anderen Schneefällen der lange, bandartige, dünne Strahl an beiden oder nur an einer Kante längliche, sechsseitige, gleich dünne, in derselben Ebene liegende Plättchen unter einem Winkel von 60° trägt, die theils gestielt, theils ungestielt sind; wieder bei anderen Schneefällen gehen aus einem sehr kleinen, tief eingeschnittenen Centralplättchen ovale Plättchen hervor, die, in eine lange scharfe Spitze auslaufend, in den oberen zwei Dritttheilen am Rande gezähnt sind;

»*c*) aus einer Zusammensetzung von Prismen und Plättchen, wobei erstere immer die Rippen der Strahlen bilden. Bei dieser Varietät wiederholen sich sämmtliche unter den vorhergehenden beschriebene Bildungen, zu welchen noch die hinzukommen, dass das den Strahl bildende Prisma entweder auf beiden oder nur auf einer Seite mit einem sehr dünnen Eisplättchen der Länge nach in derselben Fläche besetzt ist,

welches, wenn breiter, wellenförmig ausgeschnitten, wenn schmäler, sägeförmig gerandet ist.

»Diese wie Glas durchsichtigen und glänzenden Sterne haben bei den unter *b* und *c* beschriebenen Arten häufig weiße, zarte Linien, wie mattgeschliffenes Glas, welche theils der Contour der Ränder in geringem Abstande folgen, theils einzeln, theils dicht beisammen, bandartige Zeichnungen hervorbringen, manchmal auch die ganze Oberfläche der Plättchen bedecken; hin und wieder unregelmäßig, wie die Sprünge in einem plötzlich erhitzten Glasrohr durcheinanderlaufen . . . Die strahlenbildenden Prismen sind manchmal theils ganz, theils stellenweise hohle Röhrchen und die Plättchen sind nicht selten unregelmäßig durchlöchert . . . . in einigen Fällen beobachtete ich, dass das Centralloch erst während der Beobachtung, mithin durch die ausstrahlende Wärme meines Körpers entstand.

»Die Schneesterne bestehen entweder:

»*a*) aus einer der drei vorbeschriebenen Arten der Eissterne, welche theils auf beiden, theils, und zwar häufiger, nur auf einer Fläche zahlreiche, ungemein kleine blätterartige Eiskrystallisationen senkrecht aufsitzen haben, zwischen welchen sich auch hin und wieder Eiskügelchen und Bläschen finden, oder

»*b*) die Schneesterne sind nur ein Conglomerat von Eiskügelchen; in diesem Falle ist deren Mitte immer eine runde oder sechsseitige Scheibe, deren Ecken entweder nur abgerundet sind, oder als angesetzte, vollständige kleine Scheiben erscheinen, welche oft an der dem Mittelpunkte des Sternes entgegengesetzten Stelle zugespitzt sind, während wieder bei anderen aus der Centralscheibe sechs kürzere oder längere, breite Strahlen hervorragen, die vom einfachen geraden Stabe mit theils quer abgeschnittenen, theils zugerundeten, theils spitzen Enden, zum keulenartigen sich erweitern, oder in einer runden Scheibe enden. Auch sind, obwohl nicht häufig, die Seiten der Strahlen mit gleich dicken, verschieden geformten Auswüchsen versehen, die in gleicher Ebene theils unter einem rechten, theils unter einem spitzen Winkel ansitzen.

»Häufig zeigen die Sterne aller Arten nicht eine vollkommen regelmäßige Form, sondern zwei kürzere oder längere, oder verschieden geformte Strahlen, in welchem Falle diese entweder paarweise oder häufiger sich gerade gegenüber stehen.

»Das Verhältnis der Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Schneefiguren bei verschiedenen Temperaturen ist in Prozenten ausgedrückt, folgendes:

Von + 4° bis 0°: Klümpchen 35,7, Nadeln 22,8, Sterne 22,0, wellige Klümpchen 8,2, aus diesen gemischte Formen 11,5, Graupen 3,8.

Von 0° bis — 5,9°:

Klümpchen 31,7, Nadeln 7,4, Sterne 27,8, igelartige Klümpchen 2,8, aus diesen gemischte 17,7, Plättchen 2,2, Schneekugeln 1,4.

Von — 6,0° bis — 14°:

Klümpchen 8,7, Nadeln 1,0, Sterne 81,3, Plättchen 3,6, aus diesen gemischte 5,4. . . Die mittlere Entfernung der gleichen Schneefiguren von einander beträgt (bei 6 Sekunden langer Exposition des Auffangepapiers):

Bei Schneefällen aus Klümpchen und Sternen:

bei +4° bis 0°:	bei den Klümpchen 3,0''',	bei den Sternen	18,6,
» 0° » —6°:	» » » 2,0,	» » »	14,5,
» —6° » —14°:	» » » 1,5,	» » »	13,0.

Bei Schneefällen aus Klümpchen und Nadeln:

bei +4° bis 0°:	bei den Klümpchen 2,5''',	bei den Nadeln	6,8,
» 0° » —6°:	» » » 1,2,	» » »	5,2.

Bei Schneefällen aus Klümpchen, Nadeln und Sternen:

Von +1° bis 0°	b. d. Klümpchen 2,9,	b. d. Nadeln 3,0,	b. d. Sternen 16,5,
» 0° bis —3°	» » » 1,9,	» » » 5,2,	» » » 21,0.

»Der Uebergang einer Schneeform in die andere während der Dauer eines Schneefalls lässt sich bei manchen der länger dauernden, wenn die Untersuchungen mindestens von Stunde zu Stunde wiederholt werden, ganz gut beobachten. Es findet kein plötzlicher Uebergang statt, sondern erst mengt sich eine Schneefigur einzeln unter die bereits vorhandene, wird häufiger, endlich vorherrschend, kommt manchmal dann allein vor, mengt sich später ebenfalls mit einer dritten Schneefigur, welche entweder wieder verschwindet, oder auch allein den Schneefall endet.«

Versuche zur Nachahmung der Schneefiguren sind bis jetzt nicht gemacht worden.

Dogiel*) vergleicht dieselben mit hexagonalen Wachsthumsformen, welche er erhielt, indem er eine heiße (15—30 prozentige) Lösung von Chloroform in Alkohol in einem größeren Bade von warmem Wasser bei variirender Temperatur (10—87°) erkalten ließ. Wenn nun auch die entstandenen Figuren mit den Schneefiguren manche Aehnlichkeit haben und schließen lassen, dass letztere ebenfalls nur Wachsthumsformen sind, so sind sie doch unzureichend, um weitere Schlüsse zu ziehen über die Temperatur der Luftschicht, den Grad der Uebersättigung, Wechsel des Temperaturfalls und andere Fragen, für welche in den zierlichen Hieroglyphen der Schneesterne sicherlich mehr oder minder zuverlässige Antworten enthalten sind.

In noch höherem Maße als die Schneesterne reizt die Struktur der

---

*) Bull. d. St. Pétersb. **20**, 337.

Hagelkörner*) zu weiteren Schlüssen über die näheren Umstände während ihrer Bildung.

Bekanntlich bestehen dieselben aus einem schneeigen Kerne (Graupeln), welche mit einer klaren gewöhnlich rundlichen Eishülle umgeben sind.

Péron**) beobachtete in Neu-Süd-Wales unregelmäßig prismatische Hagelkörner.

Adanson***) fand solche in Paris in Form sechsseitiger Pyramiden.

Nach Muncke†) erreicht die Größe der Hagelkörner in mittleren Breiten höchstens $1^1/_2$ bis 2 Zoll.

Halley (1697) beobachtete Hagelkörner von 10 Loth Gewicht, Robert Taylor (1697) solche von 4 Zoll Durchmesser, Montignot (1753) von 3 Zoll, Volta (1787) von 18 Loth, Nöggerath (1822) von 24 bis 26 Loth.

Am 28. Mai 1802 soll bei dem Dorfe Putzemischl in Ungarn††) ein Eisblock von ca. 10 Centner Gewicht gefallen sein.

Hochstetter beobachtete bei Postelberg in Böhmen faustgroße Hagelkörner mit rhomboedrischen Krystallgebilden auf der Oberfläche.

Barthélémy beobachtete ebenso Combinationen von hexagonalen Pyramiden mit der Basis.

Um eine Andeutung über die näheren Umstände, unter welchen derartige große Hagelkörner fallen und über deren Struktur zu geben, lasse ich nachstehend die Schilderung eines Hagelschlags folgen, welche Abich in Pogg. Ann. **146**, 475, 1872 gibt.

Der Verf. wurde auf dem Rückwege von einem Besuche zu seinem nicht weit entfernten Hause (in der Gegend von Tiflis) von einem Gewitter überrascht. »Ohngeachtet der Beschleunigung meiner Schritte gelang es mir nicht, vor dem Ausbruch des jetzt mit reißender Schnelligkeit herankommenden Ungewitters meine Wohnung wieder zu erreichen. Das sturmartige Wehen, gleichsam wie aus mehreren Richtungen zwischen NO und OSO gleichzeitig entfesselter und stoßartig sich fortschiebender Luftmassen wurde weit überboten durch das hier mehr einem Rasseln als dem Brausen eines Wassers gleichende Getöse, wie es den Eintritt des Hagels bei einem früheren Falle am 27. Mai verkündet hatte. Nach

*) Siehe Kenngott, Uebersicht der mineralog. Forschungen von 1844—1865. Darin sind erwähnt: Kaufmann, Witte, Dufour, Nordenskiöld, Deike, Rohrer, Berger, Boué. Ueber Polarisation der Hagelkörner: Müller, Pogg. Ann. **144**, 333, 1871.

**) Cornelius, Meteorologie. Halle 1863, p. 356.

***) Pogg. Ann. **13**, 346.

†) Gehler's phys. Wörterb. **5**, 32.

††) Gilbert's Ann. **16**, 75.

misslungenen Versuchen in einem oder dem andern der sparsam zwischen Gärten liegenden Gehöfte, die von ihren Insassen am Festnachmittage verlassen waren, ein Unterkommen zu finden, hatte ich in suchender Eile kaum den Schutz eines kleinen, aus morschen Brettern zusammengeschlagenen Vordachs vor einer verschlossenen Hausthür erreicht, als die ersten Hagelkörner, Produkte eines Ungewitters von ungleich stürmischerem Charakter als das des 27. Mai, unter überaus heftigem Rückprall auf den festen und ebenen Schwarzboden niederfuhren. In wenigen Minuten war die volle Entladung von Hagelkörnern in den Dimensionen von Hühnereiern entwickelt. Ziemlich freistehend, aber gedeckt durch das Bretterdach, welches unter betäubendem Getöse in schwankende Bewegung gesetzt wurde, konnte ich den Verlauf des Phänomens mit Aufmerksamkeit verfolgen. Obschon im Allgemeinen der östlichen Richtung des Sturmes folgend, geschah das Niederschlagen der Schloßen in den verschiedensten Graden der Steilheit, bis zu beträchtlich schräg einfallender Richtung. Es glich einem von verschiedenen Seiten zugleich ausgehenden explosionsartigen Herabstürzen. Nähere Betrachtung den Eiskörpern zuwendend, die der Rückprall vom Boden mitunter unsanft mir zuführte, erkannte ich bald, dass ihre nur bei den ersten Ankömmlingen aufgefallenen eckigen und vielfach zugespitzten Formen aufsitzenden Krystallen des reinsten Eises von mitunter ansehnlicher Größe zuzuschreiben waren, dass ein jedes Hagelkorn eine verschiedene Gestalt besaß, und dass viele mit herabfallende unregelmäßige und spitzwinklige pyramidale Massen nur als Bruchstücke zertrümmerter Hagelkörner in Anspruch zu nehmen seien. . . . Die Untersuchung hatte fast bei allen eine centrale sphäroidale Kernmasse von einer dieselbe theilweise überkleidenden krystallinischen Bildung zu unterscheiden, die kaum anders als auf zwei verschiedene Phasen des Bildungsaktes der Hagelkörner vom 9. Juni gedeutet werden können. Der centrale Theil des Hagelkorns stellte einen sphäroidalen, in der Mitte gleichmäßig von beiden Seiten schwach eingedrückten Körper von reinem, aber wegen eingeschlossener feiner Luftblasen nur schwach durchsichtigem Eise dar. Von gleicher Beschaffenheit erschien das Eis des mittleren, von einer mehr oder weniger breiten weißlichen Zone umgebenen Kernes dieses Körpers, von 3 bis 6 mm Breite. Aus diesem etwas ovalen Kerne traten unter einem Winkel von 60° von einander getrennte schmale, ebenfalls weißlich schimmernde Radien zur Peripherie der Sphäroide, wo sie in der daselbst dem opaken Ringe der Mitte sich wieder mehr nähernden Masse, den Speichen eines Rades fast vergleichbar, sich verloren. Der zwischen den sechs Radien befindliche Raum zeigte fast reines Eis, welches gegen einer Vielzahl sehr kleiner, büschelartig, wie von einem gemeinsamen Mittelpunkt auslaufender Poren, aber in ihrer länglich birnförmigen Ge-

stalt als solche unter der Lupe erkennbar, durchscheinend wie luftfreies Gletschereis aussah. Ließen sich diese Luftbläschen zum Theil schon mit bloßem Auge unterscheiden, so bedurfte es der mikroskopischen Vergrößerung, um die den Speculen der Spongien ähnlichen, sich verfilzenden Luftrisse in ihrer haarförmigen Feinheit zu unterscheiden, welche zusammen mit den erwähnten, langgezogenen Poren, den opaken Kranz um den lichten Kern, die radialen Strahlen aber, deren Speichenähnlichkeit bereits hervorgehoben, allein hervorbrachten. Der mit Anwendung des Polarisationsapparates zu vermittelnde positive Beweis, dass sie wirklich Lufträume und nicht etwa sehr feine, im amorphen Eise eingeschlossene Eisnadeln waren, ist allerdings nicht geführt worden. Zwischen den nach der Peripherie zu allmählich birnförmig sich vergrößernden Luftblasen waren diese faserartigen Theile nicht vorhanden; sie blieben, wie erwähnt, auf die mitunter fast büschelartig ausstrahlenden radialen Zonen beschränkt.

»Auf den so gebildeten, mehr oder minder zusammengedrückten sphäroidalen Centralkörpern erhoben sich nun, vorzugsweise innerhalb der Zone größter Kreise des Sphäroids, theils vereinzelte, theils dicht zusammengedrängte Krystalle von reinem durchsichtigem Eise in regelrechter Ausbildung ihrer durch Schmelzung der Kanten und Flächen fast unmerklich abgerundeten Formen. Das rhomboedrische System erschien in denselben in mannigfachen Abänderungen deutlich repräsentirt. Zum größeren Theile gehörten diese Krystalle den gedrungenen Formen niedriger sechsseitiger Säulen mit stumpf rhomboedrischen Endflächen an, jedoch zeigten sich gar häufig bis 15 mm lange prismatische Krystalle frei emporragend, mit convergirenden, wahrscheinlich durch spitzeste Rhomboeder hervorgebrachten Kanten. Nicht minder zahlreich gruppirten sich mit den angedeuteten Krystallen unverkennbar die hemiedrischen Formen des Skalenoeders mit rhomboedrischen Endflächen in ansehnlichen Dimensionen. Neben diesen durchsichtigen, mich lebhaft an Kalkspathdrusen aus den Erzgängen von Andreasberg erinnernden säulenförmigen Bildungen zeigten sich, kaum minder zahlreich, klare Krystalle mit ausgedehnten Endflächen und dihexaedrischen Endkanten, die sich bekannten Formen des Eisenglanzes näherten. Hatten sich doch gleich im Anfange des Unwetters, nach dem Gesetze der Eisenrosen vom St.-Gotthardt, blumenförmig in Kreisen gruppirte tafelartige Gestalten bemerkbar gemacht, nach denen ich unter den später aufgesammelten Hagelkörnern vergebens suchte, um ihre Abbildungen den übrigen hinzuzufügen«.

Flögel*) machte bei einem Gewitter am 10. September 1870 in Schleswig folgende Beobachtungen:

*) Pogg. Ann. **146**, 482, 1872.

»Die größten Hagelkörner hatten etwa 10 mm Länge. Die Mehrzahl hatte die bekannte kegelförmige Gestalt mit einem Kugelabschnitte als Basis; vereinzelt fanden sich klare Eisstücke von unregelmäßiger Form darunter. Viele Körner waren undurchsichtig weiß, wie man sie im Frühjahr so häufig findet. An vielen aber war auf der convexen Grundfläche, und merkwürdiger Weise nur auf dieser, ein concentrischer Ueberzug von glashellem Eise abgelagert. Die Dicke dieses Ueberzuges war an den verschiedenen Körnern sehr ungleich, an einem und demselben Korn aber immer nicht merklich verschieden, so dass die äußere Grenze mit der gerundeten Grundfläche des schneeweißen Theils parallel ging. Die nähere Untersuchung dieser letzteren Art von Hagelkörnern schien mir deshalb von besonderem Interesse zu sein, weil sie offenbar einen Entwicklungszustand derjenigen großen Schloßen darstellen, welche aus klarem Eise und undurchsichtigem, schneeartigem Kern bestehen. ... Die Grenze zwischen beiden Theilen ist durch eine große Zahl punktförmiger Luftbläschen gegeben. Mit Hülfe des Mikroskops erkennt man in der klaren Masse eine große Anzahl äußerst feiner Linien. Keine derselben läuft gerade, alle sind in den mannigfachsten Formen gebogen, wenn auch im Allgemeinen eine radiäre Anordnung der durch sie umgrenzten Portionen sich nicht verkennen lässt. ... Etwas abweichend davon verhält sich die undurchsichtige Masse. Betrachtet man Bruchstücke derselben, welche bis zur beginnenden Durchsichtigkeit abgeschmolzen sind, unter dem Mikroskop, so erkennt man ebenfalls sehr bald jene feinen Linien, welche in dem klaren Eise auffallen und eine Zusammensetzung aus kleineren Eisstückchen anzeigen. Jedes dieser Stückchen enthält eine Anzahl kugeliger Räume, welche mit Wasser angefüllt sind, und in jedem Wassertropfen befindet sich wieder eine viel kleinere Luftblase.

»Die Undurchsichtigkeit entsteht also dadurch, dass die Bestandtheile dreierlei Brechungscoefficienten besitzen. ... Die Polarisationserscheinungen scheinen darauf zu deuten, dass die feinen Linien Eistheile umgrenzen, in denen die optischen Axen nach den verschiedensten Winkeln gegeneinander gerichtet sind.«

Lagunowitsch*) (1885) beobachtete eigenthümliche, sehr große Hagelkörner, welche bei klarem Himmel bei — 14° Réaumur fielen (in Bobruisk, Gouv. Minsk). Die meisten waren kugelförmig (29 mm Durchmesser), etwas abgeplattet und an den Polen mit conischen Vertiefungen versehen, andere waren vollkommene Kugeln von 31 mm Durchmesser mit einem dicken Kügelchen in der Mitte und radialfasriger Struktur. Die größten bildeten Eissplitter bis zu 75 mm Länge.

*) Naturf. 1887, 69.

Durrant*) beobachtete Hagelkörner von der Form eines Kugelsektors, an der Spitze schneeartig, an der Wölbung aus klarem Eis bestehend. Er nimmt an, dass dieselben durch Zerspringen von Kugeln entstanden seien. Die Radien waren bis zu 15 mm lang.

Diese Beobachtungen ließen sich noch häufen; schon die gegebenen dürften indess ausreichen, einigermaßen ein Bild über die Struktur und die oft ganz ungewöhnliche Größe der Hagelkörner zu geben.

Was nun die Theorien anbelangt, welche man aufgestellt hat, um die Bildung so großer Eiskörper in der Luft begreiflich zu machen, so stand früher die Theorie von Volta in besonders hohem Ansehen.

Nach Volta**) wäre die Möglichkeit der Ausbildung großer Hagelkörner darin begründet, dass dieselben ähnlich wie die Hollundermarkstückchen beim elektrischen Puppentanz zwischen zwei entgegengesetzten Wolken in lebhafter Bewegung in der Schwebe gehalten würden.

Eine ähnliche Theorie wurde von Peltier (1841) aufgestellt.

L. v. Buch***) nahm an, dass die Regentropfen beim Herabfallen durch rasche Verdunstung gefrieren und sich so in Hagelkörner verwandeln könnten. Aehnlich Ideler†).

Nach Muncke††) und Kämtz†††) bilden sich zuerst durch Zusammenballen von Schnee Graupeln, und diese condensiren beim Herabfallen auf ihrer Oberfläche Wasser, welches zu klarem Eise gefriert.

Ebenso werden nach Waller*†) die Hagelkörner durch Zusammenkitten einzelner Eisklümpchen (Graupeln) gebildet. Besondere, die Adhäsionsverhältnisse modificirende Zustände der Luft sollten diese Vereinigung in ähnlicher Weise begünstigen, wie das Zusammenfließen der Fettkügelchen beim Buttern, welches sich, wenn einmal begonnen, schnell über die ganze Masse verbreitet.

Kober*††) bemerkt:

»Wenn nach E. E. Schmid*†††) Hagel und Schloßen in den kleinen Wirbelstürmen, Wind- und Wasserhosen gebildet werden, so ist nichts einfacher, als durch solche Wirbel sämmtliche Hagelwetter zu erklären. ... Die Tropfen oder Graupelkörner werden rasch im Kreise herumgeschleudert, ebenso wie die beigemengten Ruß- und Sandkörner. Die

---

*) Nature. 1887.

) Opere **1, (2) p. 353; Brugnatelli, Giorn. di Fis. **1,** 31, 129, 179; Gehler's Journ. **7,** 67, 223.

***) Berl. Ak. Ber. 1814—15, p. 73.

†) Pogg. Ann. **17,** 435.

††) Gehler's phys. Wörterb. **5,** 68.

†††) Meteorologie. **2,** 532.

*†) Phil. Mag. (4) **19,** 105, 1860.

*††) Pogg. Ann. **144,** 395, 1872.

*†††) Lehrbuch der Meteorologie. Leipzig 1860, §§ 540 u. 541.

rasche Wirbelbewegung und die starke Luftverdünnung in der Axe der Wirbel erklären die nöthige Kälte, die längere Dauer dieser Bewegung, zumal wenn der Wirbel aufwärts fortschreitet, die Zusammenkittung der Körner, die dann beim endlichen Fall noch größer werden. Auch dass ein Hagelfall sich nur über einen schmalen Streifen erstreckt, erklärt sich bequem durch den Vergleich mit der auf der Erdoberfläche fortschreitenden Staub- oder Windhose. . . .«

Eine Theorie, welche der Wahrheit sehr nahe kommen dürfte, haben C. Nöllner und Fr. Vogel*) aufgestellt. Nach ihrer Ansicht erfolgt die Vergrößerung der Graupelkörner beim Durchfallen durch überkaltete Wolken, wobei alles niedergeschlagene Wasser sofort gefriert.

Dufour**), welcher bekanntlich eine Reihe hübscher Versuche über Erstarrungsverzüge ausgeführt hat, erklärt die Hagelkörner ebenfalls als plötzlich gefrorene überkaltete Wassermassen.

Aehnlich auch Berger***), welcher Hagelkörnchen künstlich nachzuahmen suchte, indem er kleine, auf loser Watte vertheilte überkaltete Wassertröpfchen erstarren ließ.

Mit dieser Ueberkaltungstheorie stimmt sehr gut eine Untersuchung von Reinsch†) über die mikroskopische Struktur der Hagelkörner eines Hagelschauers, welcher am Nachmittage des 8. Juni 1869 über einen Theil des Westrichs hinwegzog. Die Hagelkörner hatten einen Durchmesser von 10 bis 12 mm, waren fast genau sphärisch und zeigten dem bloßen Ansehen nach eine mehr concentrische als radiale Struktur. Wurde ein einzelnes Hagelkorn auf einem Objektträger unter das Mikroskop gelegt (104 fache Vergr.), so bemerkte man, dass dasselbe aus einzelnen ziemlich gleich großen Körnchen zusammengesetzt war, innerhalb deren Mitte je ein einzelnes Bläschen mit hellerem Kerne und dunklerer Peripherie sich fand. »Die einzelnen Körnchen, gewöhnlich rundlich, manchmal auch in die Länge gezogen, sind durch eine scharf begrenzte Linie construirt und scharf von einander getrennt, so dass eine Partie eines Hagelkorns einige Aehnlichkeit mit dem merenchymatischen Pflanzenzellgewebe zeigt; die Substanz der Körnchen ist durchaus homogen und zeigt (allerdings nicht im polarisirten Lichte) keine Struktur. Zerfließt das Hagelkorn allmählich auf der Fläche des Objektträgers, so bemerkt man folgendes bemerkenswerthe Verhalten: Die

*) Müller, Kosmische Physik. 1861, 466.

) Compt. rend, **52, 878, 1861 und Pogg. Ann. **114**, 530, 1861. Siehe ferner: Volger, Bericht des deutschen Hochstiftes. 1864, p. 22; Fr. Mohr, Pogg. Ann. **117**, 83, 1862; Harting u. Delcros, Pogg. Ann. **13**, 344; **16**, 499; **17**, 435; **114**, 531; Schmid, Lehrb. d. Meteorologie; Harting, Skizzen aus d. Natur u. s. w.

***) Pogg. Ann. **124**, 415, 1865.

†) Pogg. Ann. **142**, 1871.

dunklere scharfe Contour der Körnchen verschwindet an der Schmelzlinie des Hagelkorns, ohne bemerkbare Anzeigen eines verschiedenen Verhaltens von der übrigen starren, homogen erscheinenden Masse der Körnchen. Sowie aber die Zerfließungslinie dies sphärische Bläschen der Körnchen erreicht, so entfernt sich das Bläschen überaus rasch von der Zerreißungslinie weg, mit einer gewissen Vehemenz auf mehr als das 50fache des früheren Volums sich ausdehnend. Der Durchmesser der einzelnen Körnchen = 0,0544—0,0724 mm, der Durchmesser eines Bläschens 0,0088 mm und unmittelbar nach dem Freiwerden 0,0314 mm.« Würde einzig die niedrige Temperatur bei der Erstarrung die Ursache sein, so hätte, nach dem Gay-Lassac'schen Gesetze berechnet, die Temperatur — 214° C. sein müssen, was ganz unwahrscheinlich ist.

Wenn nun auch diese Beobachtungen sehr dafür sprechen, dass die betreffenden Hagelkörner durch plötzliche Erstarrung von überkühlten lufthaltigen Tröpfchen entstanden seien, so bleibt hinsichtlich der Struktur anderer Hagelkörner noch sehr viel zu erklären. Vielleicht darf man solche Erklärung von der Zukunft erwarten.

Nachträge und Berichtigungen.

Zu Bd. I. pag. 32, § 2.

Ueber den Begriff der Homogenität bestehen verschiedene Meinungen, insofern man nicht selten auch homogene Aggregate kurz ebenfalls homogene Körper nennt. Nach der Bezeichnungsweise von Sohncke*) wäre beispielsweise schnell gekühltes Glas, überhaupt ein Körper mit unregelmäßig vertheilten Spannungen, ja sogar Holz ebenfalls ein homogener Körper. Ein Botaniker dagegen würde in Bezug auf die Beschaffenheit des Holzes entschieden anders urtheilen.

Nach der im vorliegenden Buche angenommenen Definition geht die Homogenität schon durch elastische Deformation verloren. Sie kehrt wieder, wenn die Deformation aufgehört hat.

Zu Bd. I. pag. 41.

Zur Literatur über Elasticität der Krystalle ist noch nachzutragen:

Savart (1829), Ångström (1852), Voigt (1876), Groth (1875), K. R. Koch (1878), Voigt (1888).

Zu Bd. I. pag. 70.

Interessante weitere Beobachtungen über künstliche Zwillingsbildung hat O. Mügge**) beim Chlorbaryum gemacht. Es gelingt leicht durch wiegende Bewegung eines gewölbten Glases auf einem Chlorbaryumkrystall denselben Krystalltheil mehrmals hin- und herklappen zu lassen, ja sogar die auftretenden Spalten wieder zum Schließen zu bringen. Der einspringende Winkel zwischen den beiden Hälften des Zwillings ist allerdings sehr stumpf, so dass man früher die Existenz dieser sehr häufig bei normal gewachsenen Krystallen sich findenden Zwillingslamellen ganz übersehen hat.

---

*) Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur, Leipzig, Teubner, 1879, p. 220 Anmerkung.

) Neues Jahrb. f. Min. 1888, **1, 131.

Zu Bd. I. pag. 80.

Eine Reihe interessanter Versuche über den Verlauf von Sprüngen in verschiedenartig deformirten Körpern beschreibt Daubrée in seiner Experimentalgeologie*). So zeigt Fig. 606 die sich rechtwinklig kreuzenden, symmetrisch verlaufenden Sprünge in einem Streifen Spiegelglas *GG*,

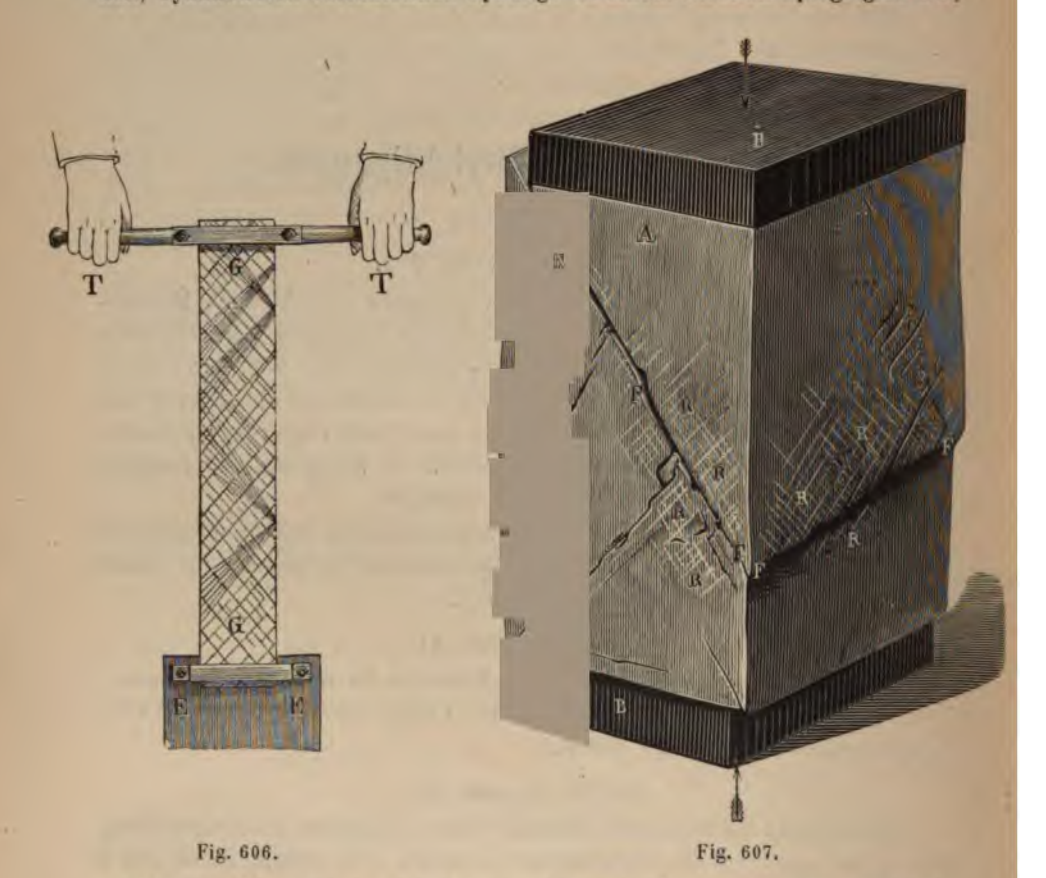


Fig. 606. Fig. 607.

welcher in den Backen *EE* fest eingeklemmt, dagegen am andern Ende mittelst des Schlüssels *TT* tordirt wurde. Um das Fortschleudern der Bruchstücke zu verhindern, war dabei der Glasstreifen mit Papier beleimt.

Figg. 607 und 608 zeigt das System von Sprüngen *RR* und Rissen *FF*, welches sich in einem Block von Formwachs (Gyps, Wachs und Harz) bildete, als derselbe zwischen zwei Platten *BB* in einer hydraulischen Presse stark gepresst wurde.

*) Deutsche Ausgabe, p. 221 u. ff.

Zu Bd. I. pag. 82 c).

Ueber die Härtung durch Deformation haben ferner auch Bottomley*) und Ewing**) eingehende Versuche ausgeführt.

Miller***) untersuchte, wie sich der Elasticitätsmodul bei Verlängerung eines Drahtes ändert.



Fig. 608.

Daubrée†) erhielt durch starke Pressung von Thon, welchem Glimmer beigemischt war, schieferartige Massen, indem sich die leicht spaltbaren Glimmerblättchen in die Richtung des Fließens anordneten.

Zu Bd. I. pag. 95.

Carey Lea††) beobachtete verschieden rosenroth bis braun gefärbte

*) Proc. Roy. Soc. **29**, 221, 1879.
) Proc. Roy. Soc. **30, 205, 510.
***) Münch. Ak. Ber. 1885, p. 9.
†) Experimentalgeologie, p. 313 u. ff.
††) Sill. Journ. **38**, 349, 1887.

Modifikationen des Chlorsilbers. Möglicherweise beruht auch die von v. Lasaulx beobachtete Erscheinung auf Bildung solcher Modifikationen.

Zu Bd. I. pag. 169, § 10 u. 11.

Ueber die Modifikationen von Selenkupfer und Selensilber haben Bellati und Lussano*) Untersuchungen durch Bestimmung des Leitungswiderstandes bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Für Ag_2Se scheint die Umwandlungstemperatur bei 133°, für Cu_2Se bei ca. 115° zu liegen.

Zu Bd. I. pag. 183, § 33.

Statt Gore ist irrigerweise Grove gesetzt. Die Literaturzusammenstellung (siehe auch Bd. I. pag. 808 u. ff.) ist noch zu ergänzen durch folgende Namen: Tait, Moissan, Baur, Brinell, Nouel, Osmond und Werth, Ledebur, Bresson**).

Bei elektrolytischem Eisen beobachtete Osmond***) einen ersten Stillstand der Temperatur beim Abkühlen bei 855°, einen zweiten bei 750°. Ein erstes Haupt-Maximum bei 737—730°, ein zweites sekundäres bei 708—702°, ein drittes bei 690—660°. Oberhalb 885° ist die Modifikation β stabil, unterhalb 755° die Modifikation α.

Nach Ledebur†) ist das temporäre Moment eines in einer Magnetisirungsspirale erhitzten weichen Eisenstabes bis 680° nahezu constant, sinkt rasch bis 750° und verschwindet bei 770° vollständig.

Nach den Messungen von Naccari††) lässt sich bei Nickel bei Temperaturen, bei welchen der Magnetismus verschwindet, keine Aenderung der spezifischen Wärme (Gesammtwärme) erkennen. (Vielleicht Ueberhitzung? O. L.)

H. Tomlinson†††) bestimmt die Temperatur, bei welcher Nickel unmagnetisch wird, zu 300° (wie schon Berson).

Zu Bd. I. pag. 219.

Herrn F. Reinitzer in Prag verdanke ich die nachfolgenden interessanten Präparate*†), mit welchen ich mich aus Mangel an Zeit bis jetzt

---

*) Atti Ist. Veneto (6) **6**, 1888.

) Osmond u. Werth (Ann. des Mines (8) **8, 5, 1885); Ledebur (Stahl und Eisen. **6**, 374, 1886); Bresson (Encyclop. Chimique von Frémy bei Aciers); Tait (Trans. Roy. Soc. Edinb. **27**, 125, 1873); Moissan (Ann. Chim. Phys. (5) **21**, 1880); Baur (Wiedem. Ann. **11**, 391, 1880); Brinell (Stahl und Eisen. **5**, 611, 1885); Nouel (Génie civil. 23. April 1887).

***) Mém. de l'artillerie de la marine. **15**, 131, 1887.

†) Compt. rend. **106**, 129, 1888.

††) Atti Acc. Torino 1887/88. **23**.

†††) Phil. Mag. (5) **25**, 372, 1888.

*†) Siehe F. Reinitzer, Sitzb. d. Wien. Ak. **94**, (2) 719, und **97**, (1) 167, 1888.

nur flüchtig beschäftigen konnte. Was ich über deren Modifikationen vorläufig beobachtete, ist Folgendes:

Cholesterylacetat. Das mir übersandte Präparat bestand aus klaren prismatischen Krystallen der von Herrn v. Zepharovich bestimmten Form. Wurde ein solches Prisma auf einem Objektträger erhitzt, so wurde es bei Erreichung einer bestimmten Temperatur plötzlich trübe, was die Existenz einer zweiten Modifikation vermuthen ließ. Um diese nachzuweisen, schmolz ich eine kleine Menge der Substanz unter einem großen flachen Deckglase und brachte an einer Seite, um mehr isolirte Krystalle zu erhalten, etwas Xylol zu.

Der Schmelzfluss schied zunächst die in Bd. II. pag. 221 erwähnte farbenerzeugende Masse aus, dann fand die eigentliche Erstarrung in Form schöner Sphärokrystalle mit prächtigen Polarisationsfarben statt und da, wo diese Sphärokrystalle in das Xylol-haltige Gebiet eintraten, bildeten sie sich zu dünnen großen Blättchen des monosymmetrischen Systems aus mit rhombischer Umgrenzung von etwa 63° spitzem Winkel.

Auf der Kante stehende Blättchen erschienen schief abgeschnitten und die eine Auslöschungsrichtung war ungefähr der schiefen Endkante parallel, einen Winkel von ca. 73° mit der Längsrichtung bildend. Diese Blätter hielten sich indess nicht lange, vielmehr wurden sie, namentlich in den Xylol-reichen Gebieten, langsam aufgezehrt durch eine andere, gleichfalls blätterartige Modifikation, welche sich indess nicht in einigermaßen bestimmbaren Krystallen erhalten ließ. Die regelmäßigsten und einfachsten Formen, die ich erhalten konnte, stellten längliche Rechtecke mit symmetrischer Auslöschung dar, deren lange Seiten rechtwinklig aufgebogen schienen.

Da wo diese zweite Modifikation mit der reinen (nicht mit Xylol versetzten) Substanz in Berührung kam, vermochte sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur äußerst langsam fortzuwachsen, beim Erwärmen vollzog sich die Umwandlung indess immer rascher, zuletzt so rasch, dass die erste Modifikation vollständig umgewandelt war, ehe Schmelzen eintrat. Auch bei Präparaten, welche ganz frei von Xylol waren, konnten die Sphärokrystalle nicht unverändert zum Schmelzen gebracht werden, sondern wurden stets zuvor trübe, indem sie sich in ein Aggregat kleiner Kryställchen der zweiten Modifikation verwandelten. Wurde der Schmelzfluss langsam abgekühlt, so bildete sich daraus nur die zweite Modifikation.

Da keine dieser beiden Modifikationen identisch war mit den gemessenen Prismen, so mussten diese als dritte Modifikation, die Substanz also als trimorph betrachtet werden. In der That bildete sich aus dem Xylol-haltigen Präparat nach einiger Zeit neben den ersten beiden Modifikationen auch die dritte prismatische, welche nach und nach alle

übrigen Krystalle aufzehrte und zwar die erste Modifikation rascher als die zweite. Beim Erhitzen wurde die Umwandlung rückgängig, indem die erste durch die zweite Modifikation aufgezehrt wurde. Hierauf beruht auch das Trübwerden der Prismen, indem dieselben noch vor Erreichung des Schmelzpunktes in ein Aggregat der Kryställchen der zweiten Modifikation zerfallen, wie deutlich erkannt werden kann, wenn man ein Prisma halb zum Schmelzen bringt und dann wieder erkalten lässt. Es wächst dann als Aggregat der Kryställchen der zweiten Modifikation weiter.

Diese Vorgänge zeigen, dass das Cholesterylacetat drei physikalisch isomere Modifikationen besitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist die von Herrn v. Zepharovich gemessene Form, enantiotrop dazu die rechteckig blättchenförmige (zweite Modifikation), welche bei höherer Temperatur stabil ist, monotrop zu dieser ist die unter allen Umständen labile Modifikation, welche bei rascher Abkühlung des Schmelzflusses in Sphärokrystallen, bei langsamer Kühlung sich in Form großer, monosymmetrischer, rhombisch umgrenzter Blättchen ausscheidet.

Es wäre nun noch die Natur der vor den Sphärokrystallen aus dem Schmelzfluss als trübe farbenerzeugende Masse (von schleimiger Consistenz) sich ausscheidenden Substanz zu erörtern. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint dieselbe hell und bei starker Vergrößerung erkennt man eine Struktur, die an ein Aggregat von Sphärokrystallen erinnert, insofern man polyedrische Felder erkennen kann, deren jedes ein schwarzes Kreuz zeigt. Die Untersuchung ist dadurch erschwert, dass die Masse, selbst bei völlig constanter Temperatur, sehr rasch von den Sphärokrystallen aufgezehrt wird. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, habe ich der Masse etwas Cholesterylbenzoat beigefügt, welches eine ganz ähnliche Masse ausscheidet, in der Hoffnung, dass ein Gemisch der beiden Stoffe sich schwieriger umwandeln würde als die reine Substanz, was sich auch bestätigte. Bei richtigem Mischungsverhältnis kann man den »Brei«, wie ich die Masse kurz nennen will, und damit auch die Farbenerscheinung tagelang haltbar machen. Setzt man außerdem noch etwas Xylol zu, so kann man die hellen Flecke isolirt erhalten. Sie haben keine scharfe Umgrenzung, häufig auch keine einheitliche Auslöschungsrichtung, sondern beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols wandern die dunkeln Stellen ähnlich wie beim Drehen eines Sphärokrystalls oder Durchkreuzungszwillings. Bringt man die Masse durch Tupfen auf das Deckglas zum Strömen, so werden sie verzerrt, müssen also sehr weich sein, doch ist die Verzerrung keineswegs in Vergleich zu stellen mit der Deformation eines isolirten elastischen oder unelastischen Körpers, man kann vielmehr einen einzelnen Fleck ohne Verminderung der Breite zu anscheinend endloser Länge ausdehnen und umgekehrt einen langen Streifen beliebig verkürzen. Besonders deutlich wird dies, wenn die

Masse genöthigt ist, an einem Hindernis z. B. einer festgeklemmten Luftblase vorbei zu strömen. Man sieht dann hinter derselben endlose helle Bänder auftreten, während davor alles dunkel ist. Bei Beobachtung im Schlierenapparat erhält man den Eindruck, als ob es sich um eine breiige Masse handle, deren feste Theilchen zusammengeschoben werden können und mit Flüssigkeit erfüllte Kanäle zwischen sich lassen. Man könnte sich dann die Polarisation dieser Canäle dadurch erklären, dass in der Flüssigkeit noch vereinzelte Krystalllamellen oder -nadeln schwimmen, die sich allenthalben in die Strömungsrichtung, also parallel den Seitenrändern der Canälchen anordnen.

In der That kann man leicht nachweisen, dass die Auslöschung stets parallel und senkrecht zur Randkurve steht, es erscheinen immer diejenigen Theile der Randkurve am hellsten, welche 45° mit den Schwingungsebenen der Nicols bilden, die übrigen dunkel.

Damit stimmen auch recht wohl die Beobachtungen über die Farbenerscheinungen, welche die zwischen den hellen Canälen befindliche Masse zeigt, die nur erklärt werden können durch eine Anhäufung von Krystalllamellen in einer Flüssigkeit, ferner die Erscheinungen beim Schmelzen, wobei eine scharfe Grenze fortschreitet*), und der Umstand, dass beim Wiedererstarren, wobei sich zunächst wieder die gesprengelte breiige Masse bildet, bei fortschreitender Abkühlung diese Masse zunächst an den Grenzen der einzelnen Flecken zu strömen beginnt, die Strömung dann nach und nach die Flecke immer tiefer angreift, gerade als ob eine anomale Löslichkeit vorhanden wäre und die festen Partikelchen sich nach ihrer Bildung theilweise wieder auflösten**). Ebenso zerfallen die verschiedenfarbigen Partikelchen, wenn man das Deckglas in schaukelnde Bewegung versetzt, wobei, abgesehen von den hell in gelblich weißem Lichte erscheinenden Canälchen alles zu einer scheinbar homogenen farbigen Masse zusammenfließt. Man sieht dann Folgendes: Unmittelbar nach dem Entstehen aus dem Schmelzfluss erscheint die Masse (zwischen gekreuzten Nicols) fast schwarz, etwas ins Violette schimmernd. Beim fortschreitenden Abkühlen hellt sie sich mehr und mehr mit violetter Farbe auf und man muß, um die dunkelste Stellung zu erhalten, den Analysator einige Grade nach rechts drehen. Dreht man ihn über diese Stellung noch mehr nach rechts, so geht die

*) Bei einem unreinen Präparate trat die Schmelzung gleichzeitig an vielen einzelnen Punkten ein und verbreitete sich von hier aus kreisförmig, so dass scheinbar (zwischen gekreuzten Nicols) schwarze kreisförmige Flecke auftraten und nach und nach sich über die ganze Masse ausdehnten.

**) Unklar bleibt aber dabei die auf Seite 222 Fig. 419 dargestellte Erscheinung, welche auf das Vorhandensein einer Oberflächenspannung, d. h. auf die Existenz einer zweiten, mit der Hauptmasse nicht mischbaren Flüssigkeit hinweist, deren Menge zur eigentlichen Tropfenbildung nicht zureicht.

blauviolette Farbe in Grünlichgelb über. Es findet also Drehung der Polarisationsebene nach rechts statt und zwar für rothes Licht weniger als für violettes. Beobachtungen im homogenen Licht, erzeugt durch Projektion des Spektrums einer Zirkonlampe auf den Spiegel des Mikroskops, bestätigte dies. Es wurden Drehungen bis zu 18° nach rechts beobachtet, doch nur ausnahmsweise, meist durfte die nachweisbare Drehung nur bis etwa 6° gehen. Die Drehung wächst stetig mit sinkender Temperatur, die Einstellung wird indess immer schwieriger, es wird keine sichere Dunkelstellung, selbst im homogenen Lichte erzielt und wenn dies wieder möglich wird, zeigt sich eine starke Drehung nach links, im Maximum bis zu 43° für rothes und 23° für violettes Licht, welche mit der Zeit wieder mehr und mehr abnimmt, um schließlich fast völlig zu verschwinden. Im weißen Lichte zeigen sich dem entsprechende Aenderungen der Farbe.

Anfänglich ändert sich bei Drehung des Analysators um eine, einige Grade nach rechts liegende Dunkelstellung die Farbe in violettblau oder grüngelb, je nachdem man etwas links oder rechts dreht. Allmählich rücken nun die Grenzen der Drehung, bei welchen die intensivsten Farben erhalten werden, immer weiter auseinander, eine eigentliche Dunkelstellung tritt nicht mehr ein und die ihr entsprechend mittlere Stellung des Analysators rückt immer mehr nach links.

Am besten ist eine Uebersicht über diese Farbenänderungen zu gewinnen, wenn man die Nicols unter verschiedenen Winkeln gegen einander feststellt und nun beobachtet, in welcher Weise sich die Farben beim Abkühlen nach und nach ändern. Hierbei ergaben sich bei einem bestimmten Präparate folgende Farben*):

50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°
hellgrau	grau	grau	fast schwarz	schwarz	fast schwarz	grau	grau	hellgrün
blassgelblichgrün	blassblau	bläulich	blau	blau	violett	gelbbraun	gelblich	gelblich
grünlich	grünlich	grün	grünblau	grünblau	blau	blass-violett	rosa	blassrosa
blassröthlichgelb	gelbgrün	gelbgrün	grün	grün	blaugrün	violett	violett	blass-violett
blassrosa	gelbroth	gelbroth	gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün	blau	hellblau	blassblau
blass-bläulich	bläulich-roth	roth	intensiv roth	rothgelb	blass-rothgelb	blass-gelbgrün	blass-grünlich	ebenso

*) 90° = gekreuzte Nicols. 0° = Drehung des Analysators um 90° nach links. 180° = Drehung des Analysators um 90° nach rechts.

Zwischen 50° und 130° waren die Farben nur blass und zeigten wenig Unterschiede, wie denn schon die in der Tabelle angeführten Farben für 50° und 130° nahezu dieselben sind.

Dasselbe Präparat in gewöhnlichem Lichte betrachtet zeigte folgende Farben: im durchfallenden Licht: weiß, gelblich, rosa, bläulich; im auffallenden: schwarz, violett, blau, gelbgrün.

Wie zu erwarten hängen die Farben auch von der Dicke der Schicht ab. So z. B. zeigte eine keilförmige Schicht bei einer Stellung des Analysators am dickeren Ende roth, in der Mitte gelb, an der dünnsten Stelle grün, bei einer anderen Stellung des Analysators beziehungsweise grün, blau und violett. Sehr dicke Schichten erscheinen immer schön rosenroth bis carminroth, wobei die Stellung des Analysators, überhaupt die Anwendung von polarisirtem Licht oder natürlichem gleichgültig wird.

Bei dem reinen Acetat sind die ersten Reihen der angeführten Farbenerscheinungen nicht zu beobachten, gewöhnlich nur die letzte. Dieselbe bleibt aber nicht wie bei der Mischung mit Benzoat lange Zeit dauernd erhalten, sondern geht immer mehr zurück, das Roth wird dunkler und tritt nicht bei 80°, sondern nahe 90° d. h. bei gerade gekreuzten Nicols auf und blasses Blau bei parallelen, ja schließlich tritt bei gekreuzten Nicols völlige Auslöschung ein und bei parallelen völlige Erhellung. Die Masse ist dann sehr zähe, harzig geworden und die Sphärokrystalle wachsen darin nur noch langsam fort.

Die Messungen der Drehung von monochromatischem Licht ergaben in diesem Falle wegen der Vergänglichkeit der Erscheinung nur sehr unsichere Resultate. Sie lassen darauf schließen, dass rothes Licht zunächst nach links bis etwa 7° gedreht wird, dann allmählich zur Nulllage zurückkehrt, blaues ebenso, doch erheblich langsamer, so dass eine wechselnde und allmählich abnehmende Dispersion von einigen Graden entsteht.

Was nun die Ursache dieser eigenartigen chromatischen Polarisation anbelangt, so erscheint es jedenfalls ausgeschlossen, dass die Masse an und für sich die Polarisationsebene des Lichtes drehe. Hiergegen spricht einestheils die Stärke der Drehung, anderntheils die große Veränderlichkeit derselben und die Unmöglichkeit, beim Uebergang von Rechtsdrehung in Linksdrehung selbst homogenes Licht auszulöschen. Es kann somit nur Drehung in Folge von Superposition zahlreicher dünner Krystalllamellen in Frage kommen, wofür noch der Umstand spricht, dass die Farben im durchgehenden natürlichen Licht blasser sind als die im auffallenden und zu denselben complementär*).

---

*) Möglicherweise kommen dabei auch die von Christiansen (Wiedem. Ann. **23**, 298, 1884) beobachten Phänomene in Betracht.

Bezüglich der Natur der farbenerregenden Substanz bin ich nicht der Ansicht, dass dieselbe als physikalisch isomere Modifikation zu betrachten ist, denn ich wüsste keinen Grund anzugeben, weshalb beim Uebergang der klaren Schmelze in die ölige Masse der Uebergang ein unvollkommener sein sollte, so dass nur ein Theil der Substanz sich umwandeln kann, während der übrige unverändert bleibt. Es scheint mir vielmehr hier eine Art chemischer Zersetzung vorzuliegen, wobei aber die Zersetzungsprodukte, wenigstens bei höherer Temperatur, unbeschränkt mischbar sind, während in der Nähe des Erstarrungspunktes, d. h. der Rückbildungstemperatur, das eine sich zunächst in Krystallen ausscheidet, welche sich aber allmählich wieder theilweise auflösen.

Cholesterylbenzoat. Mit dem Acetat hat diese Verbindung nicht nur das gemein, dass sie beim Erstarren ebenfalls Farbenerscheinungen zeigt, sondern auch, dass sie in drei Modifikationen auftritt.

Die aus dem Schmelzfluss sich zunächst bildenden Krystalle, welche aus der Lösung in Xylol isolirt erhalten werden können, sind flache, dem rhombischen System angehörige Nadeln oder schmale Blättchen.

Kühlt man die erstarrte Masse rasch ab, so bleiben dieselben unverändert, bei langsamer Abkühlung oder beim Wiedererwärmen bis nahe zum Schmelzen bilden sich indess da und dort in der krystallinischen Masse Täfelchen einer andern Modifikation aus, welche allmählich die ganze zuerst entstandene Krystallisation aufzehren. Erhöht man die Temperatur bis zum Schmelzpunkt, so zeigt sich, dass die erste (labile) Modifikation etwas, doch nicht sehr erheblich niedriger schmilzt als die zweite (stabile). Die stabilen Krystalle wachsen sogar deutlich weiter, während die labilen schmelzen. Bei Zusatz von Xylol erhält man auch diese stabile Modifikation isolirt in Form dünner breiter Blätter mit symmetrischer Auslöschung und nahezu quadratischer Begrenzung. Auch diese Modifikation ist indess nicht die bei gewöhnlicher Temperatur stabile, sondern allmählich bildet sich, wenigstens in der Lösung in Xylol, eine dritte Art von Krystallen in scharfkantigen quadratischen Tafeln des tetragonalen Systems aus, welche nach und nach die beiden anderen aufzehrt und zwar die erste (labilste) rascher als die zweite. Eine Rückumwandlung vor dem Schmelzen habe ich nicht beobachten können, die Täfelchen bleiben beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt vollkommen klar, selbst wenn sie dabei mit den anderen Modifikationen in Berührung sind. Sie besitzen einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als diese und bleiben deshalb noch übrig, wenn die anderen beiden geschmolzen sind, ohne aber im Schmelzfluss weiter zu wachsen.

Das Cholesterylbenzoat besitzt also hiernach drei im Verhältnis der Monotropie stehende Modifikationen.

Hinsichtlich der Farbenerscheinungen beim Erstarren unterscheidet

sich das Benzoat von Acetat dadurch, dass es von den in der Tabelle zusammengestellten Färbungen nur die erste zeigt, d. h. schwache Drehung der Polarisationsebene nach rechts und zwar stärker für violett als roth, so dass bei Drehung des Analysators nach links von der mittleren Auslöschungsstellung die Masse violett erscheint, bei Drehung nach rechts grünlichgelb. Im gewöhnlichen Lichte erscheint die Färbung in der Durchsicht schwach gelblich, im auffallenden Licht violettblau. Eine ganz ähnliche, doch weniger intensive Färbung tritt kurz vor dem Entstehen der schleimigen Masse auf. Vielleicht ist dies dadurch bedingt, dass die Färbung nur eintreten kann, wenn die Krystalllamellen sehr fein zertheilt sind. Zuerst waren es die Anfänge der entstehenden Lamellen, dann, nachdem sie in Folge der Zunahme der Löslichkeit bei fortschreitender Abkühlung sich wieder auflösten, die Reste derselben.

Ganz ähnliche Erscheinungen wie die beiden besprochenen Verbindungen zeigt auch das Hydrocarotylbenzoat und zwar nicht nur die Farbenerscheinung, welche mit dem Auftreten der trüben Schmelze verbunden ist, sondern auch drei feste Modifikationen, von welchen die labilste in Form sehr schwach doppeltbrechender und daher zwischen gekreuzten Nicols fast schwarz erscheinender Sphärokrystalle auftritt. Beim Erwärmen wandeln sich dieselben rasch von der Peripherie aus in die stabile Modifikation um.

Zu Bd. I. pag. 220.

Nach neueren Mittheilungen von Warburg und Tegetmeier*) beruht die Erscheinung auf Elektrolyse des Quarzes. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Quarz nicht absolut reine Kieselsäure ist, sondern eine Spur Natriumsilikat enthält, welche genügt, den Stromdurchgang in der Richtung der Hauptaxe (nicht aber senkrecht dazu) zu vermitteln. Wurde eine parallel der Basis geschliffene Quarzplatte als Scheidewand zwischen zwei Quecksilbermassen gesetzt, von welchen die eine Natrium enthielt, so gelang es (bei 230°), ähnlich wie durch Glas (vgl. Bd. I. pag. 842), beliebige Mengen von Natrium ohne sichtliche Aenderung der völlig klaren und sprungfreien Platte hindurchzusenden.

Die Verschiedenheit des Leitungsvermögens von Krystallen nach verschiedenen Richtungen demonstrirt G. Wiedemann**), indem er auf den eben geschliffenen und mit Lycopodium bestäubten Krystall senkrecht eine feine metallene Spitze aufsetzt und dieser mittelst einer Leydener Flasche positive Elektricität zuführt. Das Pulver in der Nähe wird dann fortgeschleudert und es bildet sich ein elliptischer staubfreier Fleck, während bei amorphen Körpern eine kreisförmige Figur entsteht. Spe-

*) Gött, Nachr. 1888, 210.

) Pogg. Ann, **76, 404, 1849.

Bezüglich der Natur der farbenerregenden Substanz bin ich nicht der Ansicht, dass dieselbe als physikalisch isomere Modifikation zu betrachten ist, denn ich wüsste keinen Grund anzugeben, weshalb beim Uebergang der klaren Schmelze in die ölige Masse der Uebergang ein unvollkommener sein sollte, so dass nur ein Theil der Substanz sich umwandeln kann, während der übrige unverändert bleibt. Es scheint mir vielmehr hier eine Art chemischer Zersetzung vorzuliegen, wobei aber die Zersetzungsprodukte, wenigstens bei höherer Temperatur, unbeschränkt mischbar sind, während in der Nähe des Erstarrungspunktes, d. h. der Rückbildungstemperatur, das eine sich zunächst in Krystallen ausscheidet, welche sich aber allmählich wieder theilweise auflösen.

Cholesterylbenzoat. Mit dem Acetat hat diese Verbindung nicht nur das gemein, dass sie beim Erstarren ebenfalls Farbenerscheinungen zeigt, sondern auch, dass sie in drei Modifikationen auftritt.

Die aus dem Schmelzfluss sich zunächst bildenden Krystalle, welche aus der Lösung in Xylol isolirt erhalten werden können, sind flache, dem rhombischen System angehörige Nadeln oder schmale Blättchen.

Kühlt man die erstarrte Masse rasch ab, so bleiben dieselben unverändert, bei langsamer Abkühlung oder beim Wiedererwärmen bis nahe zum Schmelzen bilden sich indess da und dort in der krystallinischen Masse Täfelchen einer andern Modifikation aus, welche allmählich die ganze zuerst entstandene Krystallisation aufzehren. Erhöht man die Temperatur bis zum Schmelzpunkt, so zeigt sich, dass die erste (labile) Modifikation etwas, doch nicht sehr erheblich niedriger schmilzt als die zweite (stabile). Die stabilen Krystalle wachsen sogar deutlich weiter, während die labilen schmelzen. Bei Zusatz von Xylol erhält man auch diese stabile Modifikation isolirt in Form dünner breiter Blätter mit symmetrischer Auslöschung und nahezu quadratischer Begrenzung. Auch diese Modifikation ist indess nicht die bei gewöhnlicher Temperatur stabile, sondern allmählich bildet sich, wenigstens in der Lösung in Xylol, eine dritte Art von Krystallen in scharfkantigen quadratischen Tafeln des tetragonalen Systems aus, welche nach und nach die beiden anderen aufzehrt und zwar die erste (labilste) rascher als die zweite. Eine Rückumwandlung vor dem Schmelzen habe ich nicht beobachten können, die Täfelchen bleiben beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt vollkommen klar, selbst wenn sie dabei mit den anderen Modifikationen in Berührung sind. Sie besitzen einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als diese und bleiben deshalb noch übrig, wenn die anderen beiden geschmolzen sind, ohne aber im Schmelzfluss weiter zu wachsen.

Das Cholesterylbenzoat besitzt also hiernach drei im Verhältnis der Monotropie stehende Modifikationen.

Hinsichtlich der Farbenerscheinungen beim Erstarren unterscheidet

sich das Benzoat von Acetat dadurch, dass es von den in der Tabelle zusammengestellten Färbungen nur die erste zeigt, d. h. schwache Drehung der Polarisationsebene nach rechts und zwar stärker für violett als roth, so dass bei Drehung des Analysators nach links von der mittleren Auslöschungsstellung die Masse violett erscheint, bei Drehung nach rechts grünlichgelb. Im gewöhnlichen Lichte erscheint die Färbung in der Durchsicht schwach gelblich, im auffallenden Licht violettblau. Eine ganz ähnliche, doch weniger intensive Färbung tritt kurz vor dem Entstehen der schleimigen Masse auf. Vielleicht ist dies dadurch bedingt, dass die Färbung nur eintreten kann, wenn die Krystalllamellen sehr fein zertheilt sind. Zuerst waren es die Anfänge der entstehenden Lamellen, dann, nachdem sie in Folge der Zunahme der Löslichkeit bei fortschreitender Abkühlung sich wieder auflösten, die Reste derselben.

Ganz ähnliche Erscheinungen wie die beiden besprochenen Verbindungen zeigt auch das Hydrocarotylbenzoat und zwar nicht nur die Farbenerscheinung, welche mit dem Auftreten der trüben Schmelze verbunden ist, sondern auch drei feste Modifikationen, von welchen die labilste in Form sehr schwach doppeltbrechender und daher zwischen gekreuzten Nicols fast schwarz erscheinender Sphärokrystalle auftritt. Beim Erwärmen wandeln sich dieselben rasch von der Peripherie aus in die stabile Modifikation um.

Zu Bd. I. pag. 220.

Nach neueren Mittheilungen von Warburg und Tegetmeier*) beruht die Erscheinung auf Elektrolyse des Quarzes. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Quarz nicht absolut reine Kieselsäure ist, sondern eine Spur Natriumsilikat enthält, welche genügt, den Stromdurchgang in der Richtung der Hauptaxe (nicht aber senkrecht dazu) zu vermitteln. Wurde eine parallel der Basis geschliffene Quarzplatte als Scheidewand zwischen zwei Quecksilbermassen gesetzt, von welchen die eine Natrium enthielt, so gelang es (bei 230°), ähnlich wie durch Glas (vgl. Bd. I. pag. 842), beliebige Mengen von Natrium ohne sichtliche Aenderung der völlig klaren und sprungfreien Platte hindurchzusenden.

Die Verschiedenheit des Leitungsvermögens von Krystallen nach verschiedenen Richtungen demonstrirt G. Wiedemann**), indem er auf den eben geschliffenen und mit Lycopodium bestäubten Krystall senkrecht eine feine metallene Spitze aufsetzt und dieser mittelst einer Leydener Flasche positive Elektricität zuführt. Das Pulver in der Nähe wird dann fortgeschleudert und es bildet sich ein elliptischer staubfreier Fleck, während bei amorphen Körpern eine kreisförmige Figur entsteht. Spe-

*) Gött. Nachr. 1888, 210.

) Pogg. Ann. **76, 404, 1849.

Bezüglich der Natur der farbenerregenden Substanz bin ich nicht der Ansicht, dass dieselbe als physikalisch isomere Modifikation zu betrachten ist, denn ich wüsste keinen Grund anzugeben, weshalb beim Uebergang der klaren Schmelze in die ölige Masse der Uebergang ein unvollkommener sein sollte, so dass nur ein Theil der Substanz sich umwandeln kann, während der übrige unverändert bleibt. Es scheint mir vielmehr hier eine Art chemischer Zersetzung vorzuliegen, wobei aber die Zersetzungsprodukte, wenigstens bei höherer Temperatur, unbeschränkt mischbar sind, während in der Nähe des Erstarrungspunktes, d. h. der Rückbildungstemperatur, das eine sich zunächst in Krystallen ausscheidet, welche sich aber allmählich wieder theilweise auflösen.

Cholesterylbenzoat. Mit dem Acetat hat diese Verbindung nicht nur das gemein, dass sie beim Erstarren ebenfalls Farbenerscheinungen zeigt, sondern auch, dass sie in drei Modifikationen auftritt.

Die aus dem Schmelzfluss sich zunächst bildenden Krystalle, welche aus der Lösung in Xylol isolirt erhalten werden können, sind flache, dem rhombischen System angehörige Nadeln oder schmale Blättchen.

Kühlt man die erstarrte Masse rasch ab, so bleiben dieselben unverändert, bei langsamer Abkühlung oder beim Wiedererwärmen bis nahe zum Schmelzen bilden sich indess da und dort in der krystallinischen Masse Täfelchen einer andern Modifikation aus, welche allmählich die ganze zuerst entstandene Krystallisation aufzehren. Erhöht man die Temperatur bis zum Schmelzpunkt, so zeigt sich, dass die erste (labile) Modifikation etwas, doch nicht sehr erheblich niedriger schmilzt als die zweite (stabile). Die stabilen Krystalle wachsen sogar deutlich weiter, während die labilen schmelzen. Bei Zusatz von Xylol erhält man auch diese stabile Modifikation isolirt in Form dünner breiter Blätter mit symmetrischer Auslöschung und nahezu quadratischer Begrenzung. Auch diese Modifikation ist indess nicht die bei gewöhnlicher Temperatur stabile, sondern allmählich bildet sich, wenigstens in der Lösung in Xylol, eine dritte Art von Krystallen in scharfkantigen quadratischen Tafeln des tetragonalen Systems aus, welche nach und nach die beiden anderen aufzehrt und zwar die erste (labilste) rascher als die zweite. Eine Rückumwandlung vor dem Schmelzen habe ich nicht beobachten können, die Täfelchen bleiben beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt vollkommen klar, selbst wenn sie dabei mit den anderen Modifikationen in Berührung sind. Sie besitzen einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als diese und bleiben deshalb noch übrig, wenn die anderen beiden geschmolzen sind, ohne aber im Schmelzfluss weiter zu wachsen.

Das Cholesterylbenzoat besitzt also hiernach drei im Verhältnis der Monotropie stehende Modifikationen.

Hinsichtlich der Farbenerscheinungen beim Erstarren unterscheidet

sich das Benzoat von Acetat dadurch, dass es von den in der Tabelle zusammengestellten Färbungen nur die erste zeigt, d. h. schwache Drehung der Polarisationsebene nach rechts und zwar stärker für violett als roth, so dass bei Drehung des Analysators nach links von der mittleren Auslöschungsstellung die Masse violett erscheint, bei Drehung nach rechts grünlichgelb. Im gewöhnlichen Lichte erscheint die Färbung in der Durchsicht schwach gelblich, im auffallenden Licht violettblau. Eine ganz ähnliche, doch weniger intensive Färbung tritt kurz vor dem Entstehen der schleimigen Masse auf. Vielleicht ist dies dadurch bedingt, dass die Färbung nur eintreten kann, wenn die Krystalllamellen sehr fein zertheilt sind. Zuerst waren es die Anfänge der entstehenden Lamellen, dann, nachdem sie in Folge der Zunahme der Löslichkeit bei fortschreitender Abkühlung sich wieder auflösten, die Reste derselben.

Ganz ähnliche Erscheinungen wie die beiden besprochenen Verbindungen zeigt auch das Hydrocarotylbenzoat und zwar nicht nur die Farbenerscheinung, welche mit dem Auftreten der trüben Schmelze verbunden ist, sondern auch drei feste Modifikationen, von welchen die labilste in Form sehr schwach doppeltbrechender und daher zwischen gekreuzten Nicols fast schwarz erscheinender Sphärokrystalle auftritt. Beim Erwärmen wandeln sich dieselben rasch von der Peripherie aus in die stabile Modifikation um.

Zu Bd. I. pag. 220.

Nach neueren Mittheilungen von Warburg und Tegetmeier*) beruht die Erscheinung auf Elektrolyse des Quarzes. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Quarz nicht absolut reine Kieselsäure ist, sondern eine Spur Natriumsilikat enthält, welche genügt, den Stromdurchgang in der Richtung der Hauptaxe (nicht aber senkrecht dazu) zu vermitteln. Wurde eine parallel der Basis geschliffene Quarzplatte als Scheidewand zwischen zwei Quecksilbermassen gesetzt, von welchen die eine Natrium enthielt, so gelang es (bei 230°), ähnlich wie durch Glas (vgl. Bd. I. pag. 842), beliebige Mengen von Natrium ohne sichtliche Aenderung der völlig klaren und sprungfreien Platte hindurchzusenden.

Die Verschiedenheit des Leitungsvermögens von Krystallen nach verschiedenen Richtungen demonstrirt G. Wiedemann**), indem er auf den eben geschliffenen und mit Lycopodium bestäubten Krystall senkrecht eine feine metallene Spitze aufsetzt und dieser mittelst einer Leydener Flasche positive Elektricität zuführt. Das Pulver in der Nähe wird dann fortgeschleudert und es bildet sich ein elliptischer staubfreier Fleck, während bei amorphen Körpern eine kreisförmige Figur entsteht. Spe-

*) Gött, Nachr. 1888, 210.

) Pogg. Ann, **76, 404, 1849.

ziell bei Gyps verhielten sich die kleine und große Axe der Ellipse wie 1 zu 2, die Excentricität ist also sehr bedeutend. Die Krystalloberfläche kann auch ohne erhebliche Aenderung der Erscheinung mit einer dünnen Collodiumschicht überzogen werden.

Eigenartige Ströme hervorgerufen durch Deformation von Metall- (namentlich Nickel-)drähten beobachtete neuerdings Braun*). Vielleicht spielt bei der Entstehung derselben die Bildung einer andern Modifikation mit, indess ist merkwürdigerweise die Erscheinung umkehrbar, so dass (ähnlich wie bei pyroelektrischen Krystallen durch Elektrisirung) hier durch einen entgegengesetzten Strom die Deformation rückgängig gemacht werden kann.

Zu Bd. I. pag. 237, § 10.

Arrhenius**) findet, dass der Widerstand der Haloidsalze des Silbers bei Belichtung kleiner wird.

Zu Bd. I. pag. 247.

Eine Zusammenstellung der gesammten Literatur über die Wirbelbewegung giebt N. Quint, Inaug. Diss. Amsterdam 1888.

Zu Bd. I. pag. 279.

Die Fig. 609 zeigt nach Sachs***) eine Emulsionsfigur, entstanden in einer Emulsion von mit Alkanna gefärbten Oeltröpfchen in einem nur wenig schwereren Gemisch von Alkohol und Wasser in einem Teller†).

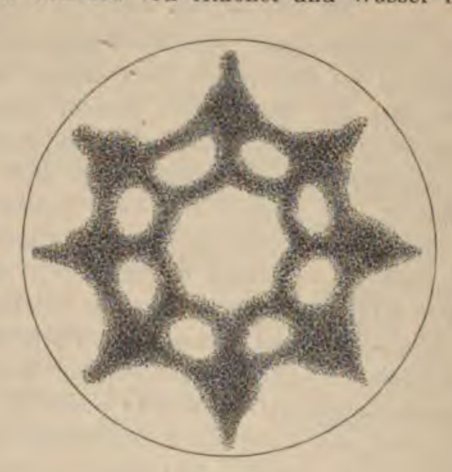


Fig. 609.

*) Berl. Ak. Ber. **36**, 895, 1888.

) Wien. Ak. Ber. **96, (2) 831, 1887

***) Pflanzenphysiologie, pag. 745.

†) Siehe ferner: F. E. Reusch, Ueber gewisse Strömungsgebilde im Innern von Flüssigkeiten und deren morphologische Bedeutung. Tübingen 1860; Ober-

Zu Bd. I. pag. 224.

Nebel*) hat neuerdings ähnliche haarförmige Kupfervegetationen in elektrischen Glühlampen mit kupfernen Zuleitungen beobachtet.

Zu Bd. I. pag. 291.

Liveing**) glaubt die Adsorption von Essigsäure durch Quarz auf ein Streben zur Erreichung des Minimums der Oberflächenspannung zurückführen zu können.

Zu Bd. I. pag. 299.

Weitere Beispiele mikroskopischer hemimorpher Krystalle sind:

Anhydroecgoninchlorhydrat***). — Die aus Wasser sich bildenden Krystalle sind rhombisch hemimorph, ihre Flächen Makro- und Brachypinakoid und am einen Ende eine Pyramide mit 75° Kantenwinkel gegen das vorherrschende Pinakoid, am andern Ende die Basis. Fig. 610.


Fig. 610.
Fig. 611.
Fig. 612.
Fig. 613.

Beim Erhitzen zerfallen sie in rhombische Nadeln (Fig. 611), aus welchen sie sich beim Abkühlen wieder zurückbilden. Deren Flächen sind: Makropinakoid, Prisma (80°) und Brachydoma (118°).

Cocayloxyessigsäuregoldsalz***). — Aus Alkohol krystallisirten, wenn derselbe in genügender Menge vorhanden war, kurze, dicke, monosymmetrische hemimorphe Prismen (Fig. 613). Den prismatischen Habitus bedingte das Vorherrschen von Basis und Orthopinakoid, den Abschluss der Enden bildete einerseits das Klinodoma. Beide haben ca. 80° Winkel, der Winkel zwischen Basis und Orthopinakoid beträgt etwa 63°, der Winkel der einen Auslöschungsrichtung mit dem Orthopinakoid 12°.

Aus Eisessig bilden sich (wasserhaltige?) monosymmetrische Prismen mit Basis und einem Hemidoma (Fig. 612). Der Kantenwinkel der Basis beträgt ca. 80°, der Winkel einer Basiskante mit einer Prismenkante ca. 72°. Im polarisirten Licht erscheinen die Krystalle intensiv gelb, wenn die kurze Diagonale des Nicols senkrecht zur Prismenaxe gerichtet ist, farblos, wenn sie dazu parallel ist. Bei Krystallisation aus Wasser erhalten die Prismen dünn nadelartigen Habitus und laufen beiderseits sich stetig verjüngend in feine Spitzen aus.

Anhydroecgoningoldchlorid***). — Die vollkommen ausgebil-

mayer, Ausbreitung von Anilinfarben auf Wasser. Pogg. Ann. **151**, 130; v. Bezold, Sitzb. d. bayr. Akad. 1884, 355 u. 611.

*) Rep. d. Experimentalphysik, 1888, 586.

**) Proc. Cambridge Phil. Soc., 1887, 66.

***) Näheres siehe Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3029, 1888.

deten Krystalle (aus Alkohol) gleichen im einfachsten Falle gerade abgeschnittenen rhombischen Prismen, gehören indess dem asymmetrischen System an und sind hemimorph. Der Winkel der beiden Prismenflächen beträgt ca. 30°. Die Auslöschungen liegen auf der geraden Endfläche nahezu diagonal, auf der breiteren Prismenfläche bildet die eine derselben mit der Längsrichtung einen Winkel von ca. 32°. Die scharfen Prismenkanten erscheinen gewöhnlich durch eine Fläche abgestumpft, welche mit einer der beiden Prismenflächen einen Winkel von nahe 90° bildet. Die Hemimorphie kommt dadurch zum Ausdruck, dass am einen Ende gewöhnlich die Kante der geraden Endfläche mit einer der beiden breiteren Prismenflächen abgestumpft ist, während am anderen Ende die beiden scharfen Ecken abgestumpft sind.

Ecgonin krystallisirt aus Wasser asymmetrisch, im einfachsten Falle in Tafeln von der Form eines Rhombus von 55° Winkel. Die seitlichen Begrenzungsflächen sind schief und zwar ein Paar gegenüberliegende nach oben, das andere nach unten convergirend (Fig. 614). Die Auslöschungsrichtungen in der Tafelebene liegen nahezu symmetrisch (Winkel mit der einen Kante 26°). Sehr häufig erscheinen die Krystalle tetraederähnlich oder als ganz unsymmetrisch begrenzte Tafeln, somit wahrscheinlich hemimorph.



Fig. 614.

Zu Bd. I. pag. 404.

Zwei weitere Beispiele der regelmäßigen Anlagerung sind:

1) Dichlorhydrochinondicarbonsäure (oder Dichlorchinonhydrodicarbonsäure?). — Ein Präparat, welches ich Herrn Hantsch in Zürich verdanke. Dasselbe krystallisirt wasserhaltig grün, wasserfrei farblos. Die letzteren Krystalle setzen sich sämmtlich regelmäßig an die ersteren an, wenn man durch Erwärmen Abspaltung des Krystallwassers bewirkt.

2) Ecgoningoldsalz. — Bei diesem Salze, welches ich Herrn Einhorn in Aachen verdanke, beobachtete ich vier verschiedene Modifikationen, die sich vermuthlich durch Wassergehalt unterscheiden.



Fig. 615.



Fig. 616.



Fig. 617.



Fig. 618.

Aus Alkohol bilden sich scharfkantige, sehr vollkommene reguläre Würfel oder Wachsthumsformen solcher (Fig. 615).

Wird dem Alkohol etwas Wasser zugesetzt, so erscheinen flach matische Krystalle des rhombischen Systems, begrenzt von Brachypinakoid und Basis (Fig. 616). Der Prismenwinkel ist n

Sind noch würfelförmige Krystalle vorhanden, so setzen sich die rhombischen mit der (nicht als Krystallfläche ausgebildeten) Makropinakoidfläche so auf die Würfelflächen an, dass die Axen beider Krystalle parallel sind. Häufig entstehen so schöne Pseudo-Durchkreuzungszwillinge, entsprechend der Fläche eines (nicht möglichen) rechtwinkligen Prismas als Zwillingsebene (vgl. auch Bd. I. p. 417, Fig. 222 *b*). Würfel, welche zwischen rhombischen Krystallen zerstreut liegen, werden von diesen allmählich aufgezehrt.

Wird relativ viel Wasser zugesetzt, so entsteht eine dritte Art von Krystallen, welche dem monosymmetrischen System angehören. Sie sind begrenzt von einem Prisma (Winkel 38°) und der Basis (Schiefe 59°). Eine der Auslöschungen auf dem Klinopinakoid bildet mit der Basiskante einen Winkel von 13° (Fig. 617).

Häufig sind zwei Individuen um einen Winkel von nahezu 90° um die Orthodiagonale gedreht mit einander verwachsen, zuweilen auch so, dass das eine in der Basisebene um 90° gegen das andere gedreht ist. Vermuthlich sind diese Verwachsungen durch regelmäßige Anlagerung an einen würfelförmigen oder rhombischen Krystall entstanden.

Zuweilen war die Ausbildung der Krystalle hemimorph, so dass die Basiskanten auf der einen Seite einen Winkel von 108°, auf der andern von 98° einschlossen.

Sind noch rhombische Krystalle in der Nähe der monosymmetrischen, so werden sie von diesen langsam aufgezehrt.

Wurde das Präparat mit Salzsäure versetzt, so erschienen statt der monosymmetrischen Krystalle tetragonale Prismen mit Pyramide. Zwei gegenüberliegende Pyramidenflächen bilden einen Winkel von 38°, der Winkel der Pyramidenkanten mit einer Prismenfläche beträgt 55° (Fig. 618).

Wurde dem Präparat noch Alkohol zugesetzt, so war das Prisma verschwunden, es entstanden nur noch tetragonale Pyramiden, die häufig Durchkreuzungszwillinge oder Drillinge bildeten und dann Sterne, ähnlich wie reguläre Oktaeder mit verlängerten Ecken darstellten. Gegen die rhombischen Krystalle verhielten sich diese tetragonalen indifferent.

Siehe ferner auch Bd. I. pag. 475, Fig. 259.

Zu Bd. I. pag. 488.

Zur Literatur über Aetzfiguren ist noch beizufügen:

Baumhauer, Pogg. Ann. **138**, **139**, **140**, **142**, **145**, **150**, **151**, **153**; Wied. Ann. **1**; Z. f. Kryst., und A. Knop, System der Anorganographie pag. 27 u. 28, 1876.

Zu Bd. I. pag. 520.

Ein zweckmäßiges Recept zur Herstellung künstlicher Zellen ist nach Traube*)

*) B

5 Th. flüssiger Leim (β-Leim), 1 Th. Gelatine, 5 Th. Rohrzucker und eine Spur Kupfersulfat und Eosin werden gemengt und ein Tropfen der Lösung in eine concentrirte Lösung von Gerbsäure eingetragen. Die Membran der sich bildenden Zelle besteht aus gerbsaurem Leim und gerbsaurem Kupfer und wächst durch Intussusception. Der Rohrzucker dient zur Beschleunigung des Wachsthums, das Eosin, um die Zelle besser sichtbar zu machen.

Der Ausdruck »Tagmen« wurde von Pfeffer eingeführt, nachdem kurz zuvor Nägeli zur Bezeichnung solcher Partikelchen den Ausdruck »Micellen« vorgeschlagen hatte.

Eingehende Versuche über Bildung künstlicher Zellen und Röhren haben ferner Denis, Monnier und Carl Vogt*) bei zuckersaurem Kalk mit Zinksulfat und Natronwasserglas mit verschiedenen Sulfaten ausgeführt. Sie sind der Ansicht, dass sich alle organischen Bildungen als Niederschlagmembranen deuten lassen.

Zu Bd. I. pag. 524.

Aehnlich verhalten sich nach Selmons**) schweflige Säure und Ueberjodsäure.

Zu Bd. I. pag. 546.

Die Krystalle, welche in Anilin aufquellen, sind ein Reaktionsprodukt von Bromanilsäure auf Succinylobernsteinsäureester, nicht wie irrigerweise geschrieben ist: Dioxychinonparadicarbonsäureester. Sie sind asymmetrisch tafelförmig, blassgelb und intensiv rothgelb dichroitisch. Formel unbekannt.

Zu Bd. I. pag. 548.

v. Höhnel***) bemerkt:

»Macht man sich aus dünnflüssiger Gummimasse dünne kurze Fäden, so zeigen dieselben, in Alkohol liegend, bei Wasserzusatz unter dem Mikroskop eine bis 50prozentige Verkürzung, ganz so wie Bastfasern in Schwefelsäure. In gleicher Weise verhält sich Seide in concentrirter Schwefelsäure.

Zu Bd. I. pag. 550.

Weiteres über Eiweißkrystalle siehe:

G. Kraus, Pringsh. J. 8, 426; A. Meyer, Botan. Zeitg. 1883, Nr. 30; ibid. 1881, 841; v. Nägeli, Mitth. d. Münch. Ak. 1881, 391. 1862, p. 120; Pflanzenphys. Unters. v. Nägeli u. Cramer, Heft 2, p. 1;

---

*) Journal de l'Anatomie et de la Physiologie. **18**, 117, 1882.

**) Ber. d. d. chem. Ges. 1888, 230.

***) Bot. Zeitg. **40**, 1882, Nr. 36—37.

Radlkofer, Ueber Krystalle proteïnartiger Körper, Leipz. 1859; Straßburger, Ueber den Bau und das Wachsthum der Zellhäute, Jena 1882.

Zu Bd. I. pag. 559.

Prost*) stellt colloidales Schwefelcadmium her durch Fällen ammoniakalischer Lösung von Cadmiumsulfat mit Schwefelwasserstoff, Auswaschen des Niederschlags durch Dekantiren und Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Lösung. Die Lösung coagulirt beim Zusatz von Salzen. 1,1 proz. Lösung coagulirte von selbst nach 24stündigem Stehen. Die Lösungen waren klar gelb durchsichtig und im auffallenden Licht fluorescirend.

Zu Bd. I. pag. 563.

Duhem**) sucht die Sätze van t'Hoff's über den osmotischen Druck zu erweitern.

Zu Bd. I. pag. 571.

Sénarmont***) fand, dass Krystalle von salpetersaurem Strontium bei Krystallisation aus einer mit Campecheholzextrakt gefärbten Lösung ziemlich stark dichroitisch sind. Ebenso fand neuerdings Kny†), dass Krystalle von Calciumoxalat durch Eosin gefärbt werden können.

Zu Bd. I. pag. 586.

Neuerdings hat Rüdorff††) näher untersucht, in welcher Weise sich der Zersetzungsgrad von Doppelsalzen in der Lösung mit der Concentration ändert. Es ergab sich, dass bei verdünnteren Lösungen die Diffusion so stattfindet, als wäre das Doppelsalz nahezu ganz zersetzt und der Zersetzungsgrad nur wenig von der Concentration abhängig, bei nahezu gesättigten Lösungen trat indess sehr rasche Aenderung ein, und vollständig gesättigte Lösungen verhielten sich so, als ob sie das Doppelsalz fast ganz unzersetzt enthielten.

Die angewandten Salze waren Kaliumkupfersulfat, Ammoniummagnesiumsulfat, Kaliumchromalaun, Ammoniummangansulfat und Ammoniumkupferchlorid.

»Wenn es auch nicht gelungen ist (und meiner Meinung nach auch wohl schwerlich gelingen dürfte), eine während der Versuchsdauer völlig gesättigte Lösung gegen reines Wasser stundenlang diffundiren zu lassen, so machen die obigen Versuche es doch in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Grad der Zersetzung, welche Doppelsalze beim Auflösen er-

*) Ac. Roy. Belgique (3) **14**, 312, 1887.

) Journ. d. Phys. (2) **6, 397, 1887.

***) Pogg. Ann. **91**, 491, 1854.

†) Ber. d. d. bot. Ges. **5**, 387, 1887 (vergl. auch Zimmermann, Die Morphologie und Physiologie der Zelle).

††) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1882, 1888.

leiden, von der Concentration der Lösung unabhängig ist, dass aber in der völlig gesättigten Lösung die hier in Betracht gezogenen Doppelsalze im unzersetzten Zustande enthalten sind. Es dürfte durch diese Versuche der Beweis dafür geliefert sein, dass die Bestandtheile der Doppelsalze bei zunehmender Concentration der Lösung erst kurz vor der Krystallisation sich zu einer molekularen Verbindung vereinigen.«

Zu Bd. I. pag. 585.

Marignac*) macht darauf aufmerksam, dass der Unterschied in den molekularen Wärmen von K_2Cl_2 und K_2SO_4 fast gleich demjenigen zwischen Na_2Cl_2 und Na_2SO_4 ist, obschon letzteres Salz große Neigung Hydrate zu bilden besitzt, das Kaliumsulfat dagegen nicht, woraus man schließen könnte, dass die Krystallwasserverbindungen in Lösungen nicht existiren. Indess vermag auch $NaCl$ ein Hydrat zu bilden, und vielleicht wird schon hierdurch, abgesehen vom Einfluss der Concentration, der Unterschied einigermaßen verwischt.

Zu Bd. I. pag. 584.

Bezüglich der Zersetzung des Eisenchlorids mit fortschreitender Verdünnung siehe auch Grünning (Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 650, 1869).

Ein interessantes Beispiel der Erkennung molekularer Umlagerungen beim Auflösen bildet der Ester $C_6H_2O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$. Hantzsch und Herrmann**) bemerken darüber:

»Dieser Ester ist bekanntlich für gewöhnlich farblos, also Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, und existirt nur bei höheren Temperaturen, namentlich im geschmolzenen Zustande, in der intensiv grüngelben Form des Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäthers***). Diese farblose Substanz löst sich nun in Benzol und Chloroform, desgleichen auch in concentrirter Schwefelsäure, mit intensiv grüngelber Farbe, in Alkohol dagegen vollständig farblos. Die erstere Erscheinung ist am einfachsten zu deuten: Da die Moleküle eines unverändert gelösten Körpers sich in demselben Zustande wie diejenigen eines geschmolzenen befinden, so nimmt beim Lösen in Benzol und Chloroform das Molekül des im festen Zustande farblosen Esters unter Verflüssigung die Form des im geschmolzenen Zustande gefärbten Körpers an; es vollzieht sich unter dem Einflusse des Lösungsmittels mit der Veränderung des Aggregatzustandes der Uebergang vom Dichlorhydrochinonderivat zum Dichlorchinonhydroderivat. — Wenn aber andererseits derselbe Ester in alkoholischer Lösung ungefärbt ist, so kann er nicht als solcher unverändert verflüssigt sein; und in der That enthält diese Lösung ein Alkoholat, welches

*) Ann. d. Chem. (5) **8**, 410, 1876.

) Ber. d. d. chem. Ges. **21, 1757, 1888.

***) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1308.

auch beim vorsichtigen Verdunsten in großen, allerdings äußerst rasch verwitternden Krystallen mit 2 Mol. Alkohol zu erhalten ist. Dasselbe ist farblos und geht, wie der Versuch zeigt, als solches unverändert in Lösung, ist aber auch in diesem Zustande leicht dissociirbar, denn die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von überschüssigem Benzol gelb; umgekehrt entfärbt sich aber auch natürlich die gelbe Benzol- oder Chloroformlösung beim Hinzufügen von Alkohol allmählich.

»Die hier mitgetheilten Erscheinungen stehen übrigens nicht mehr vereinzelt da. So z. B. ist die auffallende Thatsache, dass das an sich farblose Tetramethyldiamidothiobenzophenon tief intensiv gefärbte Lösungen bildet, von V. Meyer ebenfalls im Sinne der Aenderung seiner chemischen Constitution, das ist durch Annahme desmotroper Zustände gedeutet worden*).«

Zu Bd. I. pag. 606.

Nach den Untersuchungen von Krecke färben sich Eisenchloridlösungen beim Erhitzen dunkler durch Bildung von Graham's colloidalem Eisenoxyd**) und zwar Lösungen von $^1/_{16}$—$^1/_2$ % bei beziehungsweise 36—83°, von 1 % bei 87°, von 2—32 % bei 90—130°. Die letzteren nehmen beim Abkühlen wieder ihre ursprüngliche Farbe und Zusammensetzung an, die ersteren dagegen bleiben dissociirt. Eine Lösung von 1 % scheidet bei 130° einen schön violettrothen Niederschlag ab, welcher aus gewöhnlichem Eisenhydroxyd und dem schwieriger löslichen Eisenoxyd von Péan de St. Gilles besteht. Auch Lösungen von $^1/_4$—$^1/_2$ % scheiden letzteres zwischen 100—130° ab. Lösungen von 8—32° scheiden bei 110—140° braunes, mehr oder minder wasserhaltiges gewöhnliches Eisenoxyd ab.

Zu Bd. I. pag. 683.

Frankenheim bemerkt über das Schmelzen von Gallerten:

»Man kann die Gallerten nach dem Einfluss, den die Temperatur auf sie übt, in zwei Klassen theilen. In der einen sind Körper mit einander verbunden, welche während des Temperaturintervalls, in dem man beobachtet, keine Wirkung auf einander üben, z. B. Thon und Wasser, oder Chlorsilber und die Lösung, aus der es präcipitirt wurde. Auf diese Körper wirkt die höhere Temperatur nur insofern ein, als sie die Beweglichkeit der flüssigen Theile steigert oder ihre Adhäsion an die festen vermindert und dadurch die Trennung beider und die Zerstörung des gallertartigen Zustandes erleichtert. In der zweiten Klasse dagegen ist der feste Bestandtheil in dem flüssigen löslich, und die höhere Tem-

*) Berichte d. d. chem. Ges. **20**, 1732.

**) Welches sich aussalzen lässt.

peratur führt zwar ebenfalls die Zerstörung der Gallerte herbei, aber nicht durch die Trennung, sondern die Vereinigung der Bestandtheile zu einer homogenen Flüssigkeit. Es ist die letzte Klasse, die wir hier zu betrachten haben.

»Ein in den gallertartigen Stoff getauchtes Thermometer steigt und fällt, wenn dieser sich in einer gleichförmigen, wärmeren und kälteren Umgebung befindet und zwar allmählich ohne jene Pausen, welche es bei Körpern zu zeigen pflegt, deren Aggregatzustände sich verändern. Aber dennoch zeigt die Vergleichung seines Ganges mit dem, den es bei denselben Temperaturen in entschieden festen oder flüssigen Körpern zeigen würde, dass der Uebergang der Aggregatzustände auch hier durch die Erscheinungen der latenten Wärme bezeichnet wird; aber da sie sich auf ein großes Temperaturintervall vertheilen, sind sie nicht so auffallend, als bei dem Schmelzen krystallinischer Körper. . . .«

Nach E. Wiedemann*) tritt bei Wasseraufnahme durch Colloide Wärmeentwicklung ein. Die aufgenommene Wassermenge steigt mit der Temperatur. Schließlich tritt (speziell bei Gelatine bei 35°) Schmelzen ein, doch findet dabei nicht eine eigentliche Lösung statt, sondern nur eine Zertheilung in Molekülgruppen. Lässt man nämlich durch eben geschmolzene Gelatinegallerte nacheinander Schrotkugeln hindurchfallen, so schlagen die später eingebrachten Kugeln denselben Weg ein wie die erste, indem offenbar diese einen Kanal durch die breiige Masse hergestellt hat, der von fast reiner Flüssigkeit erfüllt ist und erst allmählich wieder Molekülgruppen aufnimmt.

Zu Bd. I. pag. 717.

Bombicci**) ist gleichfalls der Ansicht, dass die radial-faserigen und concentrisch-schaligen Mineralien einen Uebergang zwischen Flüssigkeiten und regulär krystallisirten Körpern bilden.

Zu Bd. I. pag. 721.

Ueber den Perlit siehe auch Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der massigen Gesteine, Stuttgart, 1887, p. 558.

Zu Bd. I. pag. 780.

Daubrée***) suchte die Experimente von Leydolt zu wiederholen, indess ohne Erfolg. Er ist der Ansicht, dass es sich dabei stets um Ausscheidung von Krystallen von Kali-Fluorsilikat gehandelt habe. Ebenso v. Ebner.

---

*) Verh. d. phys. Ges. zu Berlin, 1884, p. 44.

) Mem. Acc. Bologna (3) **9, 1, 1878.

***) Experimentalgeologie, deutsche Ausgabe, p. 133.

Zu Bd. I. pag. 809.

Nach neueren Untersuchungen von Osmond*) zeigt sehr reines grünes Hämatiteisen (Schmelzpunkt 1240°) vier ausgezeichnete Punkte: bei 1135° Verlangsamung durch Abkühlung, 1100° Stillstand, 785° Verlangsamung, 708° Stillstand; phosphorhaltiger Forelleneisenguss (Mosel-Gusseisen): 1070° Verlangsamung, 1025° und 900° Stillstand, 698° (oder 800° beim Erwärmen) Verlangsamung.

20prozentiges Manganeisen (Schmelzpunkt 1085°): 1050° Stillstand.

50prozentiges Manganeisen (Schmelzpunkt 1145°): 1100° Stillstand, 1030° Verlangsamung.

80prozentiges Manganeisen (Schmelzpunkt 1210°): 1200° Verlangsamung, sehr schwach bei 1090° und nochmals bei 985°.

Auch Newall**) untersuchte abermals die Recalescenz des Stahls.

Rydberg***) findet bei Stahl mit weniger als 1 % Kohlenstoff, dass die Härtung in geringem Maße schon bei 60° sich vermindert, um so mehr, je länger die Erwärmung andauert. Gleichzeitig nimmt auch der elektrische Leitungswiderstand ab und die Länge verkürzt sich.

Zu Bd. I. pag. 814.

W. Spring†) hat neuerdings mit ähnlichem Resultate eine Reihe feuchter Pulver hohen Drucken unterworfen, speziell: Mennige, Quecksilberoxyd, Eisenoxydhydrat, welche zu festen glasigen Massen zusammenschweißten. Ferner Bleisuperoxyd, Kupfercarbonat, Marmor, gefällte Kieselsäure, welche wenigstens leichter schweißten als im trockenen Zustande. Thon ließ sich zu einer so festen Masse comprimiren, dass der Fingernagel kaum mehr einen Eindruck erzeugen konnte.

Zu Bd. I. pag. 844.

Ebenso wie zwei Modifikationen nicht-metallischer Substanzen sich unter Vermittlung eines Lösungsmittels umwandeln können, dürfte dies vielleicht auch von den Modifikationen von Metallen, z. B. schwarzem und weißem Silber gelten. In der That wird schwarzes Silber beim Befeuchten mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Ammoniak von dem weißen rasch aufgezehrt. Würde man in diesem Falle die beiden Modifikationen durch einen Draht verbinden, so entstände ein elektrischer Strom unter der Umwandlungstemperatur im einen Sinne über derselben im entgegengesetzten. Verbände man die beiden Modifikationen mit einer Elektricitätsquelle, so müsste es durch passende

---

*) Compt. rend. 1888, **106**, 1156.

) Phil. Mag. (5) **25, 510, 1888.

***) Bihang till k. Svensk. Ak. Handl. **13**, 1888.

†) Ann. Soc. géol. de Belg. **15**, 1888.

Wahl der elektromotorischen Kraft möglich sein, die Umwandlung der beiden Modifikationen zu hemmen oder rückgängig zu machen.

Zu Bd. I. pag. 851.

Nach E. Wiedemann*) kann man durch allmählichen Zusatz von Gelatine zu Eosinlösungen die Fluorescenz in Phosphorescenz überführen. Erstere scheint an den flüssigen, letztere an den festen Aggregatzustand gebunden zu sein.

Zur Theorie der Photochemie siehe Pellat, Compt. Rend. 107, 1888, pag. 34.

Zu Bd. II. pag. 5.

Sorgfältige Versuche über die Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes speziell bei Mischungen nahezu gesättigter Dämpfe (CO_2 und SO_2) hat neuerdings F. Braun**) ausgeführt. Es zeigten sich in diesem Falle erhebliche Abweichungen, welche indess nach W. Ostwald***) sich wahrscheinlich durch Absorption des Gases in der Flüssigkeit erklären.

Zu Bd. II. pag. 72.

Hittorf†) bemerkt:

»Stellt man die Perle eines Kalisalzes, wie kohlensaures Kali, auf der Oese eines Platindrahtes frei in der Axe eines Porzellanrohres auf und leitet bei der Weißglühhitze, die ein Holzkohlenfeuer erzeugt, Luft hindurch, so findet sich das Salz auf der Oese unverändert wieder und charakterisirt sich daher als nichtflüchtig in dieser Temperatur. Strömt aber statt der Luft Wasserstoff durch, so verschwindet die Perle vom Drahte. Dies wird nur möglich, indem eine Reduktion zu Kalium und dadurch die Verdampfung erfolgte.«

Elster und Geitel††) fanden im Gegensatz zu Berliner†††), dass Platin in Wasserstoff beim Glühen fast gar nicht zerstäubt wird, was neuerdings auch durch Nahrwold*†) bestätigt wird.

Zu Bd. II. pag. 75.

Hittorf*††) schloss einen Silberstreifen in das Vacuum einer Quecksilberluftpumpe ein, dessen Oberfläche 18 qcm betrug. Nach 8 Tagen

*) Wiedem. Ann. **34**, 446, 1888.
) Wiedem. Ann. **34, 943, 1888.
***) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 654, 1888.
†) Pogg. Ann. **136**, 230, 1869.
††) Wiedem. Ann. **31**, 109, 1887.
†††) Wiedem. Ann. **33**, 289, 1888.
*†) Wiedem. Ann. **35**, 118, 1888.
*††) Pogg. Ann. **136**, 3, 1869.

hatte er 0,0045 g Quecksilber aufgenommen, »welches beim Erhitzen ein deutliches Dampfwölkchen erzeugte«.

Zu Bd. II. pag. 182.

Eine eingehende Untersuchung über die Einwirkung von Wasser auf Glas hat neuerdings Mylius*) ausgeführt.

Zu Bd. II. pag. 236.

Wenn das Entladungspotentialgefälle an einem Punkte eines Conduktors erreicht ist und in Folge dessen daselbst Entladung eintritt, so wird durch die Entladung selbst, sei es durch Temperaturerhöhung, Verdünnung und Dissociation des Gases, Erregung ultravioletter Strahlen etc. die weitere Entladung derart begünstigt, dass schon ein weit geringeres Potentialgefälle ausreicht, die Entladung fortzusetzen (vergl. Bd. II. S. 261). Es wurde ferner angenommen**), dass die Strömung im Gase rascher stattfinde als im Metall, so dass Discontinuitäten entstehen, ähnlich wie beim hydraulischen Widder oder Jagn's Pulsirpumpe, indem in Folge momentaner rascher Ausströmung das Gefälle an der Elektrodenoberfläche und damit die Stromintensität so sehr sinkt, dass durch Wärmeabfluss nach außen etc. die entstandene gute Leitungsfähigkeit des Gases wieder verschwindet und sich so selbstthätig gewissermaßen ein Ventil vorschiebt, welches die Entladung zum Stocken bringt, bis das ursprüngliche Potentialgefälle von Neuem erreicht ist und abermals eine Pulsation erfolgt. So müssen sich in den Elektroden in der Nähe der Enden äußerst rasche elektrische Schwingungen herstellen, die indess, wie schon auf Seite 235 besprochen, sich nicht auf größere Entfernung in die Leitung hinein fortsetzen, vielleicht auch, weil (in Folge der Ungleichzeitigkeit der Vorgänge an verschiedenen Punkten der Elektrodenoberfläche) von ungleicher Phase, bei der Superposition sich gegenseitig aufheben. Es ist selbstverständlich, dass bei solcher intermittirender Strömung auch die Erscheinungen der Selbstinduktion berücksichtigt werden müssen, deren Wirkung sich indess nicht ohne weiteres übersehen lässt. Zu einem genaueren Studium dieser Verhältnisse fehlten mir bis jetzt Zeit und Gelegenheit.

Jaumann***) wurde durch einige eigenartige Beobachtungen zu der Ansicht geführt, dass überhaupt nicht die elektrostatische Potentialvertheilung vor der Entladung für den Eintritt derselben maßgebend sei, sondern wesentlich die Geschwindigkeit der Potentialänderung. Ich lasse einige Stellen seiner Arbeit wörtlich folgen:

---

*) Zeitschr. f. Instrum. **8**, 267.

) O. L., Wiedem. Ann. **22, 344, 1884.

***) Sitzb. d. Wien. Ak. **97**, IIa, 765, 1888.

»Die Hauptentladung durch die Funkenstrecke *F* (Fig. 619) besorgt die Ladung des Condensators *C* (Elektrometerplattenpaar von 0,55 m Capacität) an der zwölfflaschigen Batterie *B*, deren Capacität 1000 mal größer ist (600 m). Der Zweigdraht ist schon vor Einleitung der Hauptentladung von einem Strom durchflossen, welchen die in gleichmäßigem Gange erhaltene Influenzmaschine bei *J* liefert, welcher dann in der Zweigentladungsstrecke *e* eine lebhafte Glimmentladung einleitet und bei *E* zur Erde abfließt. Die eine Elektrode bei *e* ist eine zur Erde abgeleitete Platte, die andere ein 5 mm hoch über derselben ausgespannter sehr dünner Draht. Die Batterie erreicht bei dieser Anordnung ein stationäres Potential von etwa 12 C. G. S. mech.

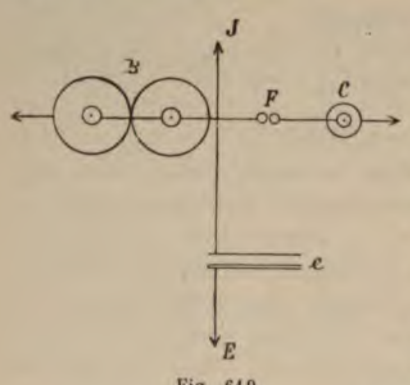


Fig. 619.

»Wird nun durch Zusammenschieben der Elektroden *F* die Hauptentladung eingeleitet, so ruft dieselbe einen 5 mm langen glänzend weißen Funken bei *e* hervor, welcher die ganze Batterie auslädt und in einem auffallenden Missverhältnis steht zu dem 0,5 mm langen, matten Funken *F*, welcher ihn veranlasst hat.

»Das Experiment misslingt bei negativer Ladung der Batterie.

»Durch die Zuschaltung des Condensators *C* findet zunächst eine Herabsetzung des Potentials der Batterie um ein Promille statt, welcher nach der Halboscillation eine momentane Hebung um gleichen Betrag folgt. Ein Grund, warum die Potentialdifferenz bei *e* eine stärkere Schwankung ausführen sollte, ist nicht abzusehen. Eine allmähliche Hebung dieser Potentialdifferenz um solche oder auch weit höhere Beträge, etwa durch rascheres Spiel der Influenzmaschine, hat gar keinen sichtbaren Einfluss auf die Form der Entladung *e* und hebt ihre Stromstärke unbedeutend. Die hier beschriebene Hebung der Potentialdifferenz um 0,001 ihres Werthes aber, welche mit hoher Geschwindigkeit (in der Oscillationszeit) vor sich geht, bewirkt eine Hebung der Stromstärke auf einen Maximalwerth, welcher nicht nur nicht gleich, sondern von ganz anderer Größenordnung (7 Ampère) ist, als der bei langsamer Vergrößerung der Potentialdifferenz um gleichen Betrag beobachtbare (10^{-4} Amp.).

»Es ist also die Intensität dieser Entladung nicht bloß, wie man anzunehmen pflegt, bestimmt durch Form, Zustand und Potentialdifferenz des Entladungsfeldes, sondern in hohem Grade abhängig von

dem zeitlichen Verlauf der dem Entladungsvorgang vorangehenden Aenderung der entladungsbestimmenden Umstände. ...

»Schaltet man mehrere Spitzenplattenpaare S (Fig. 620) (mit + Spitze und — Platte) hintereinander in den Stromkreis der Influenzmaschine

Fig. 620.

und vor dieselben eine kleine Funkenstrecke f, so zeigt das erste Spitzenplattenpaar S_1 ein großes Büschel, das zweite ein viel kleineres, das dritte gewöhnlich nur mehr Glimmlicht. Schaltet man die Funkenstrecke auf der negativen Seite vor, so zeigt S_3 ein großes Büschel, S_2 ein kleines und S_1 Glimmlicht.

»Die durch den Funken erhöhten Stromwellen flachen sich also beim Durchtritt durch eine Büschelentladung bedeutend ab.

»Vertauscht man die Elektroden irgend eines Spitzenplattenpaares mit einander, so dass die Spitze das negative Licht aufsetzt, dessen Aussehen durch vorgeschaltete Funken durchaus nicht geändert wird, so bleibt doch die Wirkung auf die übrigen + Spitzenpaare dieselbe wie vorher, woraus folgt, dass die Intensität der negativen Büschelentladung in derselben auffallenden Weise durch kleine, aber rasche Potentialschwankungen erhöht wird, wie die der positiven, obwohl damit keine Aenderung des Aussehens des negativen Lichtpunktes eintritt*).

»Hertz inducirt in einem einfachen, nur durch die Funkenstrecke unterbrochenen Stromkreis die zur Funkenentladung nöthige elektromotorische Kraft unter Umständen, welche die überschlagsweise Berechnung derselben erlauben.

»In diesem Falle hat man es mit Elektroden zu thun, welche nicht einmal durch die Elektrometercapacitäten belastet sind und nicht mit kleinen Potentialschwankungen, sondern mit der Herstellung des ganzen Entladungspotentials in einer Oscillationszeit, also mit einer außerordentlich hohen Aenderungsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz. Er findet, dass die zu erwartende elektromotorische Kraft etwa 9 C. G. S. mech.

*) »Die Abflachung vorhandener Stromstöße durch Einschaltung eines Büschels ist von praktischer Bedeutung. Man erkennt z. B., dass durch die Anwendung von Saugspitzen bei den Influenzmaschinen die Ruhe des von ihnen gelieferten Stromes beträchtlich erhöht wird, und dass dieselbe noch vollkommener gemacht werden kann durch Einschaltung von weiteren Spitzenplattenpaaren, wenn dies die Leistungsfähigkeit der Maschine gestattet.«

beträgt; die damit erzielte Funkenlänge beträgt 7,5 mm, wofür unter den gewöhnlichen Umständen eine Potentialdifferenz von 85 C. G. S. mech. erforderlich ist*).«

Bezüglich der in den Figg. 621 und 622 auf S 610 dargestellten Erscheinungen ergiebt sich folgende Betrachtung:

»Die Vertheilung der Intensität der Potentialschwankungen über die Kugeloberfläche braucht keine gleichmäßige zu sein. Berücksichtigt man die inductiven Wirkungen der innerhalb der Kugel verlaufenden elektrischen Schwingungen (in Bezug auf deren Hauptschwingungsrichtung, wie erwähnt, die Entladungspunkte auf der Kugeloberfläche symmetrisch angeordnet sind), so lässt sich erwarten, dass in dem Eintrittspunkte *VI* derselben und in dem gegenüberliegenden Kugelpol *III* die Amplitude, sei es nun der Potentialschwingung, sei es der Dichteänderung, ein Maximum in der Aequatorebene hingegen sehr klein ist, dass also die Intensität der Potentialschwankungen über die Kugeloberfläche vertheilt ist, etwa wie der Cosinus des Polwinkels.

»Das Potentialgefälle an der Kugeloberfläche hingegen wächst längs der Kugelmeridiane etwa wie der Sinus des Polwinkels, am stärksten aber in jenem Meridian, welcher auf den Platten senkrecht steht.

»Das Produkt der beiden hat also auf der Kugeloberfläche einen maximalen Werth in vier Punkten, welche etwa 45° Poldistanz haben müssen, und welche auf letzterwähntem Hauptmeridian liegen. Es . . . folgt also, dass in diesen vier Punkten das Entladungspotential ein Minimum ist. Sie sind am meisten zu einer Entladung befähigt. Ihnen entspringen die vier Seitenbüschel *I*, *II*, *IV* und *V*.

»Ersetzt man die Platten durch einen Hohlcylinder, in dessen Axe die Kugel eingeführt wird, so ist die Vertheilung sowohl von *S* als auch von *G* in allen Kugelmeridianen die gleiche, ihr Produkt ist also ein Maximum, das Entladungspotential ein Minimum auf zwei Breitenkreisen von etwa 45° Poldistanz.

---

*) »Hertz weist nur flüchtig auf die Möglichkeit hin, die Sache durch elektrische Resonanz zu erklären. Vielleicht steht aber einer solchen Erhebung der sekundären elektromotorischen Kraft die starke Dämpfung entgegen, welche der primäre Stromstoß in seiner Funkenstrecke erleidet (Erhitzung derselben bis zur Weißgluth). Indessen will ich gern glauben, dass dieses beachtenswerthe Experiment durch elektrische Resonanz eine theilweise Erklärung finden könne. Wäre das nicht der Fall, so müsste nämlich die Herabsetzung des Funkenpotentials im sekundären Kreis nicht nur, wie oben angegeben wurde, bis auf den zehnten Theil des gewöhnlichen Funkenpotentials stattfinden, sondern mindestens zehnmal stärker sein. Die Potentialdifferenz des primären Funkens, welcher ja unter ähnlichen Bedingungen wie der sekundäre zu Stande kommt, liegt nämlich der Berechnung der sekundären Potentialdifferenz zu Grunde, und ist nach dem Obigen ebenfalls um mindestens das Zehnfache zu hoch geschätzt.«

»Die Seitenbüschel bilden von diesen Breitenkreisen ausgehende Kronen. Das Glimmlicht bezeichnet einen solchen Breitenkreis durch einen leuchtenden Ring.

»Bei Fig. 625 auf S. 612 setzen sich die von beiden Zuleitungsdrähten bedingten elektrischen Schwingungen und die von beiden ausgehenden elektrostatischen Wirkungen (wenn sie größere Dicke haben) in der Kugel zusammen.«

Zu Bd. II. pag. 240.

Nach Nahrwold*) wäre die positive Elektrisirung von Luft durch glühende Drähte lediglich durch das Verbrennen von Staubtheilchen etc. bedingt. Bei Abwesenheit solcher Elektricitätsquellen beobachtete er negative Elektrisirung, als deren Träger er die durch Zerstäubung des Metalls entstehenden feinen Metalltheilchen ansieht.

Zu Bd. II. pag. 280.

Versuche über Glimm- und Büschelentladung in der als Elmsfeuer bekannten Form, d. h. bei sehr großen Elektrodendistanzen, schlechtleitenden Elektroden und reichlicher Elektricitätszufuhr, hat neuerdings v. Obermayer**) ausgeführt.

Jaumann***) beobachtete Glimm- und Büschelentladung unter Anwendung sehr eigenthümlich geformter Elektroden.

»Die eine Elektrode bildet einen Hohlcylinder von 3 cm Radius und 12 cm Länge, die andere einen in der Axe desselben gespannten dünnen Draht von sorgfältig gereinigter Oberfläche. Ist letzterer mit der positiven Elektrode verbunden, so bedeckt er sich mit einer dünnen Schicht äußerst gleichmäßig leuchtenden positiven Glimmlichtes.

»Bei Vorschaltung einer Mikrometerfunkenstrecke von mindestens 0,8 mm Länge bietet das entstehende Büschel ein glänzendes Bild. Es besteht aus zahlreichen, radialen, vollkommen geradlinigen Funken, welche von dem Entladungsdraht bis an den Cylinder reichen und von welchen viele den Glanz schwacher Influenzmaschinenfunken besitzen. Zwischen ihnen erscheinen eine Menge feinerer Strahlen, welche den Ableitungscylinder nicht erreichen. Außerdem bemerkt man das Glimmlicht, welches nicht wesentlich verändert den Draht bedeckt.

»Bei Verkleinerung der Mikrometerfunken werden die Büschelstrahlen kürzer, lichtschwächer und zahlreicher. Das Glimmlicht gewinnt dabei desto mehr Helligkeit, je mehr das Büschel an solcher verliert.

*) Wiedem. Ann. **35**, 107, 1888.

) Sitzb. d. Wien. Ak. **97, IIa, 247, 1888.

***) Sitzb. d. Wien. Ak. **97**, IIa, 1888.

Bei 0,1 mm Mikrometerdistanz ist nur mehr das innere Drittel der Büschelfunkenstrecken leuchtend, sie bilden dann eine mattleuchtende Hülle von 1 cm Radius, unregelmäßig cylindrischer äußerer Begrenzung und feinfaseriger Struktur, welche ein dunklerer Raum vom Glimmlicht trennt.

»Bei weiterer Verkleinerung der Mikrometerfunken schwächt sich das Büschel nicht mehr weiter ab, sondern es verschwindet plötzlich*).«

Bei weiteren Versuchen war die eine Elektrode ein System zweier großer paralleler Platten, zwischen welchen die andere, eine kleine Kugel, mitten hineingeschoben wurde.

»Ich verwendete als Kugelstiel einen 0,1 mm starken Silberdraht, welcher, durch einen Glasfaden isolirt, in eine feine Bohrung einer gut gearbeiteten Kugel von 9 mm Durchmesser eingeführt wurde und sie etwas hinter ihrem Mittelpunkte leitend berührte.

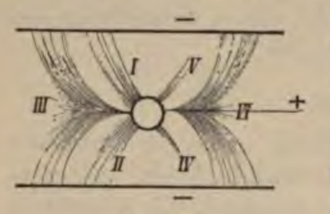


Fig. 621.

»Außer den (zu erwartenden) Büscheln *I*, *II* und *III* . . . sieht man (Fig. 621) drei weitere Büschel *IV*, *V* und *VI*, welche der Stellung und Form nach fast genau symmetrisch sind zu den ersten drei Büscheln in Bezug auf die Aequatorebene der Kugel.

»Das Büschel *VI* ist gestielt und in der Form etwas durch den Glasfaden modificirt, längs dessen Oberfläche sein Stiel eine Strecke we kriecht. Die Büschel *IV* und *V* sind bald schwächer, bald stärker au gebildet als die Büschel *I* und *II*, aber immer vorhanden, so lange n die Platten überhaupt noch in der Nähe sind.



Fig. 622.

»Entfernt man die Kugel von den Platten (Fig. 622), so ve den die Büschel *I*, *II*, *IV* und *V* und es bleiben die Büschel *VI* entweder gleichzeitig bestehen oder sie alterniren mit einar

»Der Form nach sind sie jetzt ebenso wie die entspr

*) »Vergleiche damit den plötzlichen Uebergang der anscheinend c Glimmentladung in verdünnten Gasen in discontinuirlicher Entladu vorgeschalteter Widerstand einen bestimmten Werth überschreitet (H Ann. **19**, 796, 1883).«

Kraftlinien unsymmetrisch*) und hat die Entladung, namentlich wenn das Büschel *VI* allein auftritt, ein geradezu p a r a d o x e s Aussehen.

»Die Stellung der Büschel *I* und *VI* wird durch den V e r l a u f des Zuleitungsdrahtes nicht oder nur wenig beeinflusst. Biegt man den Glasfaden und damit den Silberdraht gleich nach seinem Austritt aus der Kugel rechtwinklig um, so sitzt das Büschel *VI* abermals im Z u l e i t u n g s p u n k t, das Büschel *I* diametral gegenüber. Die ganze Erscheinung ist also symmetrisch angeordnet in Bezug auf die Hauptrichtung, nach welcher die Ladungs- und Entladungsströme i n d e r K u g e l verlaufen.

»Es erklärt sich nun auch der e l e k t r o s t a t i s c h e E i n f l u s s der Platten und des Kugelstieles auf Stellung und Vorhandensein dieser Büschel. . . .

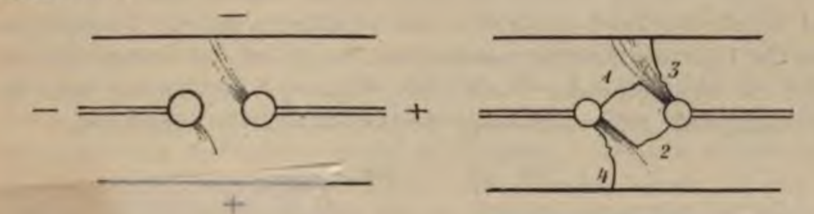


Fig. 623. Fig. 624.

»Fig. 623 zeigt einen Fall, in welchem durch Vergrößerung des Potentialgefälles an der passiven Elektrode das Büschel *III* hintangehalten wird. Die ganze Aufstellung ist in Bezug auf das Ladungszeichen symmetrisch, die Entfernung der Kugeln von einander kann auch k l e i n e r sein als ihre Entfernung von den Platten.

»Von allen sechs Büscheln bleibt jetzt jeder Kugel nur ein vorderes Seitenbüschel, welches gegen die entgegengesetzt geladene Platte gerichtet ist.

»Springen in diesem Falle Funken, so haben sie die Anordnung 1, 2, 3, 4 (Fig. 624). R i g h i (Wiedem. El. und Magn. **4,** § 864) hat mit derselben Aufstellung gearbeitet, aber nur die Funken 1 und 2 gesehen, deren Krümmung er beschreibt. Ein Blick auf obenstehende Zeichnung erklärt dieselbe. Jeder Funke geht von seiner negativen Elektrode längs eines Seitenbüschelstrahles aus. Die v i e r Funken stellen bez. häufig die kürzesten möglichen Büschelstrahlen dar.

»Versieht man die Kugel mit zwei gegen einander geneigten Zuleitungsdrähten (Fig. 625, S. 612), so sitzen die Büschel in der Symmetrieebene der Zuleitungen, auch wenn das Ende der einen von ihnen

---

*) Das Büschel *VI* ist, feinstfaserig und wie ein Federbusch umgestülpt, ein ungemein zierlicher Anblick.«

isolirt ist. Es gelingt dies mit dicken und sehr feinen Zuleitungsdrähten. Bei feinen, mit Glasfäden bedeckten Drähten bilden sich außerdem am Eintrittspunkte eines jeden die Büschel *VI*.



Fig. 625.

»Ein mit Wasser gefüllter Glasfaden, ja auch ein feuchter Glasfaden wirkt fast ebenso wie eine Zuleitung und zeigt außerdem das Büschel *VI*. Ein trockener Siegellackfaden hat keine Wirkung.

»Auf Veranlassung von Herrn Prof. E. Mach habe ich noch die Aufstellung in der Weise getroffen, dass die feingearbeiteten, voll ausgedrehten Kugeln isolirt aufgestellt und durch die Zuleitungsdrähte nur berührt wurden. Aendert man nun die Lage der Zuleitungspunkte auf der Kugel, so ändern die Büschel in entsprechender Weise ihre Stellung, auch wenn man den Zuleitungspunkt sehr rasch längs der Kugeloberfläche verschiebt.«

Zu Bd. II. pag. 287.

Es sei hier auch erinnert an die schönen Versuche von Töpler (1868) über die Sichtbarmachung der Schallwellen mittelst des Schlierenapparates und deren Fixirung durch Photographie. Tafel X Fig. 1 zeigt beispielsweise eine durch einen elektrischen Funken zwischen zwei hintereinander stehenden kugelförmigen Conduktoren übergesprungenen Funken erregte Luftwelle, welche unten auf eine äußerst dünne Collodiummembran aufstößt und zum Theil reflektirt wird, zum Theil durch die Membran in das darunter befindliche Gas (Wasserstoff) hinein sich fortsetzt. Tafel X Fig. 2 zeigt dieselbe Erscheinung an der Grenze von Luft und Kohlensäure, Tafel X Fig. 3 die Reflexion mehrerer nach einander entstandener Wellen an der Oberfläche einer festen Platte.

Zu Bd. II. pag. 304.

Spieß*) konnte auch die Antolik'schen Figuren s[illegible] schön auf mit Lycopodium bestreuten Wasserflächen erhalten.

v. Sénarmont**) ließ die Entladungen im Vacuum [illegible] einer Oberfläche gleiten, wobei ein auf die Fläche aufgelegter [illegible] und eine Spitze im Centrum desselben als Elektroden [illegible]. Das Glimmlicht breitete sich dann nicht nach allen Richtungen [illegible] aus, sondern bildete entsprechend den Differenzen des [illegible]vermögens eine elliptische Figur.

---

*) Dissertation. Marburg 1887.

) Compt. rend. **29, 750, 1849.

Hierher gehört vielleicht auch die nachfolgende Beobachtung von Töpler*). Entladungen der Leydener Flasche zwischen Spitzenconduktoren auf wohlgetrockneten, sehr zart berußten Glasflächen:

»Bei 4 bis 6 cm Funkenlänge ist die Spur im Allgemeinen ein etwa 3 mm breiter, heller Streifen mit dunkler Axe, dadurch entstanden, dass die Rußpartikel theils zur Seite geschleudert, theils zur Axe hingewandert und dort angehäuft sind (Tafel X Fig. 4). Auf dieser Spur findet sich ferner eine meistens sehr auffällige knotenartige Verdickung, woselbst die seitliche Luftbewegung mit ganz besonderer Heftigkeit stattgefunden hat, eine Stelle im Funken, welche mir schon früher (Pogg. Ann. **134**) bei optischen Beobachtungen aufgefallen war. Diesseits und jenseits dieser Stelle ist die Funkenspur durchaus verschieden. Auf der Seite des positiven Conduktors ist die Funkenbahn meistens büschelartig abgezweigt, auf der negativen nicht. Untersucht man die Spur bei 15—20facher Vergrößerung, so zeigt sich auf der positiven Seite, nie aber auf der negativen, in der dunklen Axe des Funkenweges häufig eine sehr feine, dunkle Zickzacklinie, ähnlich einer mikroskopischen Sinuscurve von 0,12 bis 0,13 mm Wellenlänge. Aus den Buchten dieser Linie treten seitlich äquidistante, helle Streifen hervor, welche im Sinne der positiven Elektricitätsbewegung gegen die Funkenaxe geneigt [illegible] mikroskopische Struktur, deren Regelmäßigkeit zuweilen [illegible] ıd ist, findet sich auch oft eben so deutlich auf den feinen [illegible] gen, welche von der positiven Seite der Funkenstrecke her-[illegible] n. Ich bemerke noch, dass die Rußtheilchen, welche jene [illegible] zeigen, auf der Glasfläche gewissermaßen fixirt sind, denn [illegible] n (mit einem feinen Pinsel etwa) die Rußschicht wegnimmt, so [illegible] r centrale, dunkle Streifen in der Funkenaxe haften, wobei [illegible] die mikroskopische Feinheit des Bildes zerstört wird.«

Zu Bd. II. pag. 334.

[illegible] Ph. Lenard und Max Wolf**) zeigt sich auch eine Licht-[illegible] g, wenn eine photographische Platte nach dem Entwickeln [illegible] hen Potaschenentwickler (100 g Wasser, 1,35 g Potasche, [illegible] umsulfid und 0,20 g Pyrogallol) nach oberflächlichem Waschen [illegible] bad gebracht wird. Dieselbe hängt mit der Bildung eines [illegible] erschlags und Oxydation der Pyrogallussäure zusammen.

[illegible] ıard und Wolf***) kann man ein phosphorisches Leuchten [illegible] sammengießen von Flüssigkeiten, welche einen Nieder-[illegible] erhalten, nämlich von Lösungen von Alaun und Pot-

[illegible] en. Ak. 1874, p. 105.

[illegible] ın. **34,** 918, 1888.

[illegible] nn. **34,** 918, 1888.

asche, welchen 0,13 bis 0,25 % schwefligsaures Natron und weniger als 0,3 % Pyrogallussäure zugesetzt sind. Nothwendig ist, dass die Lösungen Sauerstoff enthalten.

Zu Bd. II. pag. 381.

Neuerdings hat *Sohncke**), veranlasst durch die Einwände von *Wulff*, seine Theorie wesentlich erweitert. Er definirt nun so:

»*Ein Krystall (unendlich ausgedehnt gedacht) besteht aus einer unendlichen Anzahl parallel in einander stehender congruenter Raumgitter.*

»Hierbei sind nur die Schwerpunkte der Krystallbausteine in Betracht gezogen; fasst man die Bausteine selber ins Auge, so sind sie nur je für ein Raumgitter nothwendig parallel und congruent; und nur je für ein (aus mehreren Raumgittern zusammengesetztes) regelmäßiges unendliches Punktsystem — welches jetzt als Theilsystem auftritt — nothwendig congruent.

»Bei der Ineinanderstellung *verschiedener* regelmäßiger Punktsysteme mit gleichen Deckschiebungen sind mehrere Fälle zu unterscheiden. Ohne dieselben erschöpfend zu behandeln, will ich hier nur drei besonders wichtige Fälle hervorheben.

»a) Mehrere Systeme mit gleichen Deckschiebungen und gleichen Axen können *entweder* so ineinander gestellt werden, dass die Axen nicht zusammenfallen, sondern nur parallel sind. Dem zusa[...] ten System fehlen alsdann die Deckdrehungen oder -Schrau[...] Axen von dieser Richtung.

»b) *Oder* jene Systeme werden so ineinander gestellt [...] gleichen Axen zusammenfallen. Dann gehören diese Axen [...] zusammengesetzten System an. Zu dieser Kategorie gehören [...] aufgeschickten Beispiele. In diesem Falle kann man, wie an j[...] spielen gezeigt ist, das resultirende System dadurch ableiten, d[...] von vornherein zwei oder mehrere Construktionspunkte an g[...] Stellen setzt und sie nun die charakteristischen Deckbewegung[...] die gemeinsamen Axen ausführen lässt.

»c) Mehrere Systeme mit gleichen Deckschiebungen, aber mit [...] schiedenzähligen Axen können so ineinander gestellt werden, dass [...] zählige Axen des einen mit minderzähligen des anderen zusammen[...] (also sechs- oder vierzählige Axen des einen mit zweizähligen de[...] deren, oder sechszählige des einen mit dreizähligen des anderen). [...] resultirende System *kann* dann im Allgemeinen parallel jenen Ax[...] richtungen höchstens Axen von der geringeren Zähligkeit besitzen [...]

*) Zeitschr. f. Kryst. **14**, 417, 1888.

obigen Fällen nur zweizählige, resp. nur dreizählige); es braucht aber auch diese nicht immer zu besitzen.«

Eine wesentliche Schwierigkeit, die sich der Weiterführung dieser verallgemeinerten Theorie entgegenstellen dürfte, ist die, dass nach derselben verschiedenartige Moleküle genau gleiche Wirkungssphäre haben sollten.

Aehnliche Versuche sind schon früher gemacht worden, z. B. von Wollaston*), welcher, wie Tafel X Fig. 7 zeigt, ein regelmäßiges Punktsystem aus schwarzen und weißen Kugeln zusammensetzte. Tafel X Fig. 9 zeigt einen von Barlow**) ersonnenen cubischen Kugelhaufen, Tafel X Fig. 6 einen ebenfalls von Barlow ausgedachten Kugelhaufen mit Schraubenstruktur. Betrachtet man letzteren von oben, so liegen, wie Tafel X Fig. 8 andeutet, immer sechs schwarze Punkte um einen weißen und alle Abstände sind gleich.

Haag***) construirte ein regelmäßiges Punktsystem aus den Ecken gleichgroßer, den Raum stetig erfüllender Rhombendodekaeder. Dass eine solche stetige Raumerfüllung durch Rhombendodekaeder möglich ist, ist ersichtlich aus Tafel X Fig. 5. Man denke sich nämlich zunächst den Raum in Würfel eingetheilt, betrachte einen solchen Würfel (in der Figur schraffirt) und setze auf seine Flächen Pyramiden, deren Spitzen die Mittelpunkte der umgebenden Würfel bilden, so entsteht daraus ein Rhombendodekaeder. Es ist nun leicht ersichtlich, dass die durch Wiederholung des Verfahrens entstehenden weiteren Rhombendodekaeder ich dicht aneinanderschließen.

Bezüglich des Einwandes von Wulff, dass immer Molekülgruppen, ' einzelne Moleküle, sich anlagern müssten und Schraubensysteme ;lich seien, bemerkt Sohncke, dass dieser Schluss sich lediglich isere Erfahrungen über die Eigenschaften von Krystalloberflächen dass aber diese zu dem Schlusse nicht berechtigten, da wir imur eine mehr oder minder dicke Krystallschicht untersuchen könicht eine einzige Molekülschicht.

) On the elementary Particles of certain Crystals. Phil. Trans. Roy. Soc. 1813.

') Probable nature of the internal symmetry of Crystals. Nature **29**, 186 u. 83, und Chem. News **53**, 3 u. 16, 1886.

*) Progr. d. k. Gymnasiums in Rottweil. 1887.

Litteraturverzeichnis.

Abkürzungen:

A. s. A. = Abhandlungen der k. sächsischen Akademie.
A. J. = American Journal.
A. C. P. = Annales de Chimie et de Physique.
A. M. = Annales des Mines.
A. L. = Atti della Reale Accademia dei Lincei.
Beibl. = Beiblätter zu Wiedemann's Annalen.
C. B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
M. B. = Berichte der kgl. bayerischen Akademie zu München.
B. A. B. = Bulletin de l'Academie royale Belgique.
B. M. = Bulletin de Moscou.
B. s. m. = Bulletin de la société mineralogique de France.
B. s. c. = Bulletin de la société chimique de Paris.
B. A. P. = Bulletin de l'Akademie imp. de St. Pétersbourg.
C. N. = Chemical News, ed. by W. Crookes.
C. C. = Chemisches Centralblatt.
C. R. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
C. = Crelle's Journal.
D. J. = Dingler's polytechnisches Journal.
G. A. = Gilbert's Annalen.
J. C. = Jahresberichte für Chemie.
J. c. S. = Journal of the Chemical Society.
I. = l'Institut.
J. P. = Journal de Physique.
J. p. C. = Journal für praktische Chemie.
J. r. G. = Journal d. russischen phys. chem. Gesellschaft.
L. Nat. = La Nature.
L. A. = Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie.
M. A. P. = Mémoires de l'Académie impériale de St. Pétersbourg.
M. = Mondes.
G. N. = Nachrichten der Göttinger Akademie.
Nat. = Nature.
N. J. = Neues Jahrbuch für Mineralogie.
N. C. = Nuovo Cimento.
P. M. = The Philosophical Magazine and Journal of Science.
P. T. = Philosophical Transactions of the Royal Soc. of London.
P. A. = Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.
P. R. S. E. = Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
P. R. S. = Proceedings of the Royal Society of London.

Abkürzungen:

R. = Repertorium der Experimentalphysik.
S. J. = Silliman's Journal.
B. B. = Sitzungsberichte der kgl. Akademie in Berlin.
W. B. = Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie zu Wien.
T. m. p. M. = Tschermak's mineralogisch-petrographische Mittheilungen.
T. R. S. E. = Transactions of the Royal Society of Edinburgh.
W. A. = Wiedemann's Annalen der Physik u. Chemie.
W. a. A. = Wiener akademischer Anzeiger.
Z. g. G. = Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft.
Z. I. = Zeitschrift für Instrumentenkunde.
Z. K. = Zeitschrift für Krystallographie.
Z. p. C. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 6 u. 26	Abbe	1886	Sitzb. der med. nat. Ges. zu Jena.
- 10	Töpler	1866	P. A., Bd. **127**, p. 556.
- 14	Schröder	1887	Z. I., p. 343.
- 38	Kundt	1883	W. A., Bd. **20**, p. 592.
- 38	Hankel	1883	W. A., Bd. **19**, p. 818.
- 39	Hankel	1840	A. s. A. p. 6.
- 39	Mack	1884	W. A. **21**, p. 410.
- 39	Riecke	1887	W. A., Bd. **31**, p. 889.
- 40	W. Thomson	1851	P. M. (4), Bd. **1**, p. 177.
- 40	Stenger	1883	W. A., Bd. **20**, p. 304.
- 40	W. König	1887	W. A., Bd. **31**, p. 273.
- 40	Tumlirz	1886	W. A., Bd. **27**, p. 133.
- 43	Aron	1883	W. A., Bd. **20**, p. 272.
- 44	Minnigerode	1884	G. N., p. 195, 374, 488.
- 45	A. König	1886	W. A., Bd. **28**, p. 108.
- 45	Pscheidl	1883	R., Bd. **19**, p. 178.
- 48	Beckenkamp	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 3.
- 48	Vater	1886	Z. K., Bd. **11**, p. 549.
- 48	Voigt	1882	W. A., Bd. **16**, p. 414.
- 50	Voigt	1884	B. B., p. 959 u. 989.
- 50	H. Klang	1881	W. A., Bd. **12**.
- 53	Behrens	1871	W. B., Bd. **64**, I, p. 519.
- 55	Bravais	1855	P. A., Bd. **96**, p. 395.
- 55	Wertheim	1852	C. R., Bd. **35**, p. 276.
- 55	Pfaff	1848	P. A., Bd. **107**, 333 u. **108**, p. 598.
- 55	Brauns	1887	N. J., Bd. **1**, p. 53.
- 55	Bücking	1883	Z. K., Bd. **7**, p. 557.
57	W. Thomson	1856	P. T., Bd. **3**, p. 711.
- 58	W. Thomson	1865	P. R. S.
- 60	Hodgkinson	1833	Athenaeum, p. 1163.
- 61	Favre	1853	C. R. Bd. **36**, p. 1092.
- 61	v. Obermayer	1868	W. B., Bd. **68**, p. 737.
- 61	Kick	1877	Wochenschr. d. öslr. Ing. u. Arch. Ver., p. 181.
- 62	Tresca	1865	Ann. d. conservatoire imp. d. arts et metiers.
- 62	Tresca	1864	C. R., Bd. **59**, p. 754.
- 62	Tresca	1865	C. R., Bd. **60**, p. 398.
- 62	Tresca	1867	C. R., Bd. **64**, p. 809.
- 62	Tresca	1868	C. R., Bd. **66**, p. 263.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 62	Forchheimer	1883	Inaug.-Diss. Tübingen.
- 62	Forchheimer	1882	Z. d. österr. Ing. u. Arch.-V., Bd. **34**, p. 111.
- 62	Forchheimer	1883	Z. d. österr. Ing. u. Arch. V., Bd. **35**, p. 103.
- 64	Hoopes u. Townssend	1878	Journ. d. Franklin-Inst.
- 64	Reusch	1864	P. A., Bd. **121**, p. 573.
- 64	Reusch	1867	P. A., Bd. **132**, p. 451.
- 64	Hagenbach		Verh. d. nat. Ges. z. Basel, Bd. **1**, p. 11.
- 64	K. R. Koch	1885	Sitzb. d. nat. Ges. z. Freib.
- 64	W. Thomson	1856	P. T., Bd. **3**, p. 711.
- 65	Pfaff	1875	Sitzb. d. phys. med. Soc. z. Erlangen, p. 72.
- 65	Main	1887	P. R. S., Bd. **42**, p. 329.
- 66	Reusch	1869	
- 66	Sohncke	1869	P. A., Bd. **137**, p. 177.
- 66	M. Bauer	1382	N. J., Bd. **1**, p. 138.
- 67	O. Mügge	1883	N. J., Bd. **2**, p. 13.
- 67	Reusch	1867	P. A., Bd. **132**, p. 441.
- 68	Pfaff	1859	P. A., Bd. **107**, p. 336.
- 68	Brezina	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 518.
- 69	O. Mügge	1883	N. J., Bd. **1**, p. 32, 81, 198.
- 69	O. Mügge	1884	N. J., Bd. **1**, p. 216.
- 69	O. Mügge	1885	N. J., Bd. **2**, p. 44.
- 69	O. Mügge	1886	N. J., Bd. **1**, p. 136, 183.
- 69	O. Mügge	1886	N. J., Bd. **2**, p. 35.
- 70	Daubrée		Experimentalgeologie, p. 320.
- 70	J. Lehmann	1886	Z. K., Bd. **2**, p. 610.
- 70	Sjögren	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 506.
- 71	Liebisch	1887	G. N., p. 435.
- 71	O. Mügge	1885	N. J., Bd. **2**, p. 45.
- 72	O. Mügge	1886	N. J., Bd. **1**, p. 138.
- 72	G. Tschermak	1880	T. m. p. M., Bd. **2**, p. 519.
- 72	O. Mügge	1886	N. J., Bd. **1**, p. 144.
- 72	O. Mügge	1883	N. J., Bd. **2**, p. 13.
- 75	Förstner	1884	Z. K., Bd. **9**, p. 351.
- 78	Mach	1885	W. A., Bd. **26**, p. 638.
- 82	Reusch	1867	P. A., Bd. **132**, p. 449.
- 84	Schröder	1886	W. A., Bd. **28**, p. 393.
- 84	Tomlinson	1885	P. R. S., Bd. **37**, p. 386.
- 86	Coromilas	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 407.
- 86	Brauns	1886	N. J., Bd. **1**, p. 229.
- 87	O. Mügge	1884	N. J., p. 61.
- 89	Franz	1850	P. A., Bd. **80**, p. 37.
- 90	Grailich u. Pekárek	1854	W. B., Bd. **13**, p. 410.
- 90	H. Schröder	1887	Z. I. Bd. **7**, p. 344.
- 91	E. H. Weber u. W. Weber	1830	P. A., Bd. **20**, p. 1.
- 92	Reusch	1864	P. A., Bd. **121**, p. 578.
- 93	H. Schröder	1887	Z. I., Bd. **7**, p. 266.
- 94	Reusch	1867	P. A., Bd. **132**, p. 44.
- 94	Klocke	1880	N. J., Bd. **1**, p. 3.
- 94	Klein	1884	N. J., p. 448.
- 94	Brauns	1886	N. J., Bd. **1**, p. 232.
- 95	Wittjen u. Precht		C. B., Bd. **16**, p 1454.
- 95	v. Lasaulx	1879	Sitzb. d. schles. Ges. f. vaterl. Cu

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 95	Klocke	1880	N. J., Bd. **1**, p. 3.
	- 96	Muraoka	1885	W. A., Bd. **25**, p. 139.
	- 96	Blasius	1886	W. A., Bd. **27**, p. 142.
	- 97	G. Wiedemann	1879	W. A., Bd. **6**, p. 485.
	- 97	Warburg	1879	Verh. d. nat. Ges. z. Freib., Bd. **7**, p. 453.
	- 97	Dittmar	1885	Z. d. Ver. d. Ing.
	- 98	H. Schröder	1887	Z. I., Bd. **7**, p. 341.
	- 99	Cornu	1884	B. s. m., Bd. **7**, p. 43.
	- 99	W. Weber	1835	P. A., Bd. **34**, p. 247.
	- 99	F. Kohlrausch	1861	P. A., Bd. **114**, p. 337.
	- 99	F. Kohlrausch	1866	P. A., Bd. **128**, p. 1, 207, 399.
	- 99	F. Kohlrausch	1875	G. N., Bd. **2**, p. 31.
	- 99	Neesen	1874	P. A., Bd. **153**, p. 498.
	- 99	O. E. Meyer	1874	P. A., Bd. **151**, p. 108.
	- 99	Messer	1878	Ber. d. nat. Ges. zu Freib., Bd. **2**.
	- 99	Hesehus	1882	J. r. G., Bd. **14**, p. 320.
	- 99	Tammen	1882	R., Bd. **18**, p. 348.
	- 101	Braun	1876	P. A., Bd. **159**, p. 337.
	- 102	G. Wiedemann	1858	P. A., Bd. **103**, p. 563.
	- 102	G. Wiedemann	1859	P. A., Bd. **106**, p. 161.
	- 102	G. Wiedemann	1859	P. A., Bd. **107**, p. 439
	- 102	G. Wiedemann	1864	P. A., Bd. **122**, p. 346.
	- 102	G. Wiedemann	1879	W. A., Bd. **6**, p. 485.
	- 102	G. Weidmann	1886	W. A., Bd. **29**, p. 214.
	- 104	W. Weber	1830	P. A., Bd. **20**, p. 192.
	- 104	W. Thomson	1852	P. M. (4), Bd. **4**, p. 171.
	- 104	W. Thomson	1858	P. M. (4), Bd. **15**, p. 541.
	- 104	Joule	1857	P. M. (4), Bd. **15**, p. 227.
	- 104	Edlund	1865	P. A., Bd. **126**, p 539.
	- 104	Dahlander	1872	P. A., Bd. **145**, p. 147.
	- 104	Edlund	1862	P. A., Bd. **117**, p. 37.
	- 104	Forchheimer	1885	Z. d. Ver. d. Ing.
	- 106	Kohn	1853	D. J., Bd. **127**, p. 467.
	- 106	W. Spring	1885	B. A. B. (3), Bd. **6**.
	- 109	Maurer	1886	W. A., Bd. **28**, p. 628.
	- 109	Pulfrich	1886	W. A., Bd. **28**, p. 87.
	- 110	Mallard u. Le Chatelier	1884	C. R., Bd. **99**, p. 157.
	- 111	E. Mitscherlich	1824	P. A., Bd. **1**, p. 125.
	- 111	E. Mitscherlich	1827	P. A., Bd. **10**, p. 137.
	- 112	Fletcher	1880	P. M., Bd. **9**, p. 81.
	- 112	Fletcher	1883	P. M., Bd. **16**, p. 275, 344, 412.
	- 112	Blasius	1884	W. A., Bd. **22**, p. 528.
	- 112	Blasius	1885	Z. K., Bd. **11**, p. 140.
	- 112	F. E. Neumann	1833	P. A., Bd. **27**, p. 240.
	- 112	C. G. Neumann	1861	P. A., Bd. **114**, p. 492.
	- 113	Beckenkamp	1881	Inaug.-Diss. Straßburg.
	- 114	Hecht	1886	Z. K., Bd. **11**, p. 531.
	- 114	Pfaff	1878	Sitzb. d. phys. med. Soc. z. Erlangen; p. 213.
	- 115	Wroblewski	1885	W. B., Bd. **92**, p. 639.
	- 115	F. Kohlrausch	1866	P. A., Bd. **128**, p. 216.
	- 115	F. Kohlrausch	1876	P. A., Bd. **158**, p. 371.
	- 115	Schröder	1886	W. A., Bd. **28**, p. 369.
	- 115	Brauns	1887	N. J., Bd. **1**, p. 47.
	- 118	J. Lehmann	1886	Z. K., Bd. **11**, p. 608.
	- 153	Frankenheim	1854	P. A., Bd. **93**, p. 17.
	- 158	v. Lang	1857	A. M. (5), Bd. **12**, p. 1857.
	- 158	Marignac	1858	W. B., Bd. **21**, p. 101.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 159	Bellati u. Romanese	1886	Atti Ist. Ven. (6), p. 4.
	- 161	Frankenheim	1837	P. A., Bd. **40**, p. 447.
	- 162	Frankenheim	1854	P. A., Bd. **92**, p. 354.
	- 162	Bellati u. Romanese	1885	Atti Ist. Ven. (6).
	- 164	G. Rose	1837	P. A., Bd. **12**, p. 358.
	- 164	Haidinger	1827	P. A., Bd. **11**, p. 177.
	- 165	Frankenheim	1854	P. A., Bd. **92**, p. 363.
	- 165	C. Klein	1883	G. N., p. 341.
	- 165	Talbot	1838	P. M. (3), Bd. **12**, p. 258.
	- 166	Wernicke		
	- 166	Rodwell	1874	C. N., Bd. **30**, p. 288.
	- 166	Rodwell	1875	C. N., Bd. **31**, p. 4.
	- 167	W. Kohlrausch	1883	W. A., Bd. **17**, p. 642.
	- 167	Mallard u. Le Chatelier	1883	B. s. m., Bd. **6**, p. 181.
	- 167	Mallard u. Le Chatelier	1885	J. P. (2) Bd. **4**, p. 305.
	- 167	Frankenheim	1839	J. p. C., p. 4.
	- 167	Bellati u. Romanese	1880	Atti Ist. Ven. (5), Bd. **6**,
	- 168	Meusel	1870	C. B., Bd. **3**, p. 123.
	- 169	Fuchs	1834	P. A., Bd. **31**, p. 581.
	- 169	Hittorf	1851	P. A., Bd. **84**, p. 1.
	- 170	Becquerel	1827	A. C. P. (2), Bd. **34**, p. 157
	- 170	Geuther	1883	L. A., Bd. **219**, p. 56.
	- 171	Cooke	1878	Z. K., Bd. **2**, p. 634.
	- 171	Mallard	1883	B. s. m.
	- 171	O. Mügge	1884	N. J., p. 63.
	- 172	Baumbauer	1883	Z. g. G., Bd. **35**, p. 639.
	- 172	Mitscherlich	1833	P. A., Bd. **28**, p. 120.
	- 173	O. Mügge	1884	N. J., p. 63.
	- 173	O. Mügge	1886	Z. K., Bd. **11**, p. 170.
	- 174	Mallard	1882	B. s. m., Bd. **5**, p. 144, 21[illegible]
	- 175	C. Klein	1884	G. N., p. 129.
	- 175	C. Klein	1882	Z. K., Bd. **7**, p. 103.
	- 176	G. Rose	1869	C. B., p. 388.
	- 176	Merian	1884	N. J., Bd. **1**, p. 193.
	- 176	Mallard	1883	B. s. m., Bd. **6**, p. 122.
	- 179	Mitscherlich	1823	W. B.
	- 180	Marchand u. Scheerer	1841	J. p. C., Bd. **24**, p. 129.
	- 180	Brodie	1856	P. R. S., Bd. **7**, p. 24.
	- 180	Gernez	1876	C. R., Bd. **83**, p. 217.
	- 181	L. Th. Reicher	1883	Inaug.-Diss. Amsterdam.
	- 182	Gernez	1885	C. R., Bd. **100**, p. 1382.
	- 182	Fritzsche	1869	M. A. P. (7), Bd. **15**.
	- 182	Schertel	1879	J. p. C., Bd. **19**, p. 322.
	- 182	Markownikow	1881	C. B., Bd. **14**, p. 1704.
	- 183	O. Trechmann	1880	Min. Mag., Bd. **3**, p. 186
	- 183	v. Foullon	1884	Jahrb. d. geolog. Reichsa
	- 183	Kalischer	1882	C. B., Bd. **15**, p. 702.
	- 183	Gore	1869	P. R. S., 28. Jan.
	- 183	Barett	1873	P. M. (4), Bd. **44**, p. 47[illegible]
	- 184	Becquerel	1886	C. R., Bd. **102**, p. 1457.
	- 184	W. Kohlrausch	1888	W. A., Bd. **33**, p. 42.
	- 184	Norris	1876	P. R. S., Bd. **24**, p. 127
	- 184	Heim	1885	Inaug.-Dissert. Münche

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 184	Pionchon	1886	C. R., Bd. **102**, Bd. 1454.
- 184	Le Chatelier	1886	B. s. c., Bd. **45**, p. 482.
- 185	Warburg	1879	Verh. d. nat. Ges. Freib., Bd. **7**, p. 452.
- 185	Kalischer	1882	C. B., Bd. **15**, p. 702.
- 186	v. Burg	1851	W. B., Bd. **6**, p. 149.
- 186	Augustin	1849	J. p. C., Bd. **46**, p. 251.
- 186	Spangenberg	1877	C. B., Bd. **10**, p. 2232.
- 195	Gernez	1884	C. R., Bd. **98**, p. 144.
- 196	Duffy	1854	J. c. S., Bd. **5**, p. 197.
- 196	Kopp	1855	L. A., Bd. **93**, p. 129.
- 196	Heintz	1854	P. A., Bd. **93**, p. 431.
- 196	Zincke	1871	C. B., Bd. **4**, p. 578.
- 197	Tollens u. Münder	1871	C. B., Bd. **4**, p. 806.
- 197	Tollens	1875	C. B., Bd. **8**, p. 1452.
- 198	V. v. Richter	1875	C. B., Bd. **8**, p. 1427.
- 198	Tollens	1884	C. B., Bd. **17**, p. 668.
- 198	Lellmann	1882	C. B., Bd. **15**, p. 2835.
- 200	Laubenheimer	1876	C. B., Bd. **9**, p. 766.
- 200	Zincke	1874	C. B., Bd. **7**, p. 1714.
- 201	Groth	1870	P. A., Bd. **141**, p. 34.
- 201	Fritzsche	1857	J. p. C., Bd. **75**, p. 257.
- 201	v. Kokscharow	1858	B. A. P., Bd. **17**.
- 201	Laubenheimer	1876	C. B., Bd. **9**, p. 760.
- 204	Groth	1870	P. A., Bd. **141**, p. 34.
- 210	Klein u. Trechmann	1877	L. A., Bd. **186**, p. 75.
- 210	Lossen	1875	L. A., Bd. **175**.
- 213	Parmentier u. Amat	1884	C. R., Bd. **98**, p. 735.
- 213	Lecoq de Boisbaudran	1868	J. C., Bd. **46**.
- 213	Wyrouboff	1882	B. s. m., Bd. **5**, p. 35.
- 214	Moissan	1878	C. R., Bd. **86**, p. 600.
- 214	Doelter u. Hussak	1884	N. J., Bd. **1**, p. 18.
- 215	Hautefeuille	1885	Rev. Scient. (3), Bd. **35**, p. 521.
- 215	Schrauf	1884	Z. K., Bd. **9**, p. 433.
- 215	Madan	1886	Nat., Bd. **34**, p. 66.
- 216	Kalischer	1881	C. B., Bd. **14**, p. 2747.
- 216	Kalischer	1882	C. B., Bd. **15**, p. 702.
- 216	Rammelsberg	1880	B. B., p. 225.
- 216	Kalischer	1882	C. B., Bd. **15**, p. 702.
- 216	Siemens	1860	P. A., Bd. **110**, p. 18.
- 216	Ritter	1804	Gehlen's N. J., Bd. **3**, p. 561.
- 216	Poggendorff	1848	P. A., Bd. **75**, p. 337.
- 217	Laspeyres	1875	Z. g. G., p. 584.
- 217	O. Mügge	1884	N. J., p. 42.
- 217	E. Wiedemann	1882	W. A., Bd. **17**, p. 561.
- 217	Haidinger	1826	P. A., Bd. **6**, p. 191.
- 217	Löwel	1855	A. C. P. (3), Bd. **43**, p. 405.
- 217	Marignac	1857	A. M. (5), Bd. **12**, p. 50.
- 217	Lecoq de Boisbaudran	1869	C. P. (4), Bd. **18**, p. 260.
- 217	E. Wiedemann	1882	W. A., Bd. **17**, p. 561.
- 217	C. R. Schulze	1887	W. A., Bd. **31**, p. 204.
- 217	Mitscherlich	1832	P. A., Bd. **26**, p. 177.
- 217	Debray	1864	C. R., Bd. **58**, p. 1209.
- 218	H. Rose	1835	P. A., Bd. **35**, p. 481.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 218	Berzelius	1823	P. A., Bd. **52**, p. 44.
	- 219	Stieren	1836	Pharm. Centralbl., p. 400.
	- 219	Kerr	1875	P. M. (4), Bd. **50**, p. 337, 446.
	- 219	Börgmann	1886	J. r. G. (1), Bd. **18**, p. 8.
	- 219	Böltzmann	1873	W. B., Bd. **68**, II, p. 21.
	- 219	Romich u. Nowak	1874	W. B., Bd. **70**, p. 380.
	- 220	Tegetmeier u. Warburg	1887	W. A., Bd **32**, p. 444.
	- 221	W. Holtz	1876	B. B., p. 486.
	- 221	Gross	1877	B. B., p. 500.
	- 222	Marangoni	1887	A. L. (4), Bd. **3** (I), p. 136 u. 202.
	- 222	Faraday	1833	Exp. Res., § 432.
	- 222	G. Karsten	1847	P. A., Bd. **71**, 239.
	- 223	Hittorf	1851	P. A., Bd. **84**, p. 1.
	- 223	Liversidge	1879	C. N., Bd. **34**, p. 68.
	- 224	Hutchings	1879	C. N., Bd. **34**, p. 117, 180.
	- 224	Readwin	1879	C. N., Bd. **34**, p. 144, 186, 195.
	- 224	Collins	1879	C. N., Bd. **34**, p. 154.
	- 224	F. Braun	1874	P. A., Bd. **153**, p. 556.
	- 224	F. Braun	1877	W. A., Bd. **4**, p. 95, 476.
	- 224	H. Meyer	1880	Inaug.-Diss. Göttingen.
	- 224	Beetz	1854	P. A., Bd. **92**, p. 457, 461.
	- 224	E. Wiedemann	1875	P. A., Bd. **154**, p. 318.
	- 224	W. Kohlrausch	1882	W. A., Bd. **17**, p. 642.
	- 224	Warburg	1884	W. A., Bd. **21**, p. 622.
	- 224	Warburg	1880	Ber. d. nat. Ges. Freib., Bd. **8**.
	- 233	Faraday	1846	Exp. Res. § 19.
	- 235	Bertin	1849	C. R., Bd. **28**, p. 500.
	- 235	Wertheim	1851	C. R., Bd. **32**, p. 289.
	- 235	Kerr	1877	P. M. (5), Bd. **3**, p. 321; Bd. **5**, p
	- 235	Hall	1881	P. M. (5), Bd. **12**, p. 171.
	- 236	Maggi	1850	Archives de Genève, Bd. **14**, p.
	- 236	Tomlinson	1878	P. R. S., Bd. **27**, p. 109.
	- 236	Naccari u. Bellati		N. Cim. (3), p. 72, 107.
	- 236	Batelli	1886	A. L., Bd. **21**, p. 799.
	- 236	Edlund	1854	P. A., Bd. **93**, p. 315.
	- 236	Mousson	1855	Schweiz. Denkschr., Bd. **14**, p.
	- 236	W. Thomson	1856	P. T., Bd. **3**, p. 737.
	- 236	Beetz	1875	P. R. S.
	- 236	de Lucchi	1882	A. L., Bd. **8**, p. 17.
	- 236	Auerbach	1878	W. A., Bd. **5**, p. 289.
	- 236	Herwig	1874	P. A., Bd. **153**, p. 115.
	- 236	Righi	1883	A. L. (3).
	- 236	Faè	1887	A. L., Bd. **5**, p. 6.
	- 236	W. Thomson	1856	P. T., Bd. **3**, p. 722.
	- 236	Strouhal u. Barus	1881	W. A., Bd. **14**, p. 54.
	- 237	Tomlinson	1885	P. R. S., Bd. **37**, p. 386.
	- 237	v. Ettingshausen u. Nernst	1886	W. a. A., p. 164.
	- 237	v. Ettingshausen	1887	W. a. A., p. 16.
	- 237	v. Ettingshausen	1887	W. a. A., p. 74.
	- 237	Nernst	1887	W. a. A., p. 787.
	- 237	Gaffield	1881	D. J., Bd. **242**, p. 447.
	- 238	Brame	1853	I., p. 305.
	- 238	Sale	1873	P. R. S., Bd. **21**, p. 283.
	- 238	W. Siemens	1876	B. B., p. 95.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 238	Adams	1876	P. A., Bd. **159**, p. 649.
	- 238	Adams	1875	P. R. S., Bd. **23**, p. 535.
	- 238	Adams	1877	P. R. S., Bd. **25**, p. 113.
	- 238	Kalischer	1887	W. A., Bd. **31**, p. 101.
	- 239	J. Moser	1881	P. M. (5), Bd. **12**, p. 212.
	- 239	Bidwell	1885	P. M. (5), Bd. **20**, p. 178.
	- 240	H. W. Vogel	1878	Lehrb. d. Photographie.
	- 240	L. Michel	1886	B. s. m., Bd. **9**, p. 215.
	- 240	Phipson	1880	M., Bd. **53**, p. 353.
	- 242	Mach	1873	Optisch-akustische Versuche.
	- 242	Maxwell	1874	P. R. S., Bd. **22**, p. 46.
	- 242	Kundt	1881	W. A., Bd. **13**, p. 110.
	- 243	Moser	1877	P. A., Bd. **160**, p. 177.
	- 243	Donny	1846	P. A., Bd. **67**, p. 562.
	- 245	E. Wiedemann	1882	W. A., Bd. **17**, p. 987.
	- 245	Berthelot	1850	A. C. P. (3), Bd. **30**, p. 232.
	- 245	Frankenheim	1851	J. p. C., Bd. **54**, p. 433.
	- 246	v. Helmholtz	1858	C., Bd. **55**, p. 25.
	- 248	Rogers	1858	S. J. (2), Bd. **26**, p. 246.
	- 249	Kötschau	1885	W. A., Bd. **26**, p. 530.
	- 251	Worthington	1884	P. R. S., Bd. **36**, p. 351.
	- 252	Hagen	1846	P. A., Bd. **67**, p. 1.
	- 252	Marangoni	1878	N. C. (3), Bd. **3**, p. 50, 97, 192.
	- 252	J. Plateau	1879	B. A. B. (2), Bd. **48**, p. 106.
	- 252	J. Plateau	1848	P. A., Ergbd. **2**, p. 73, 254.
	- 252	van der Mensbrugghe	1887	B. A. B. (3), Bd. **13**, p. 11.
	- 253	Blondlot	1886	J. P. (2), Bd. **5**, p. 456.
	- 253	Kober	1872	P. A. Bd. **144**, p. 395.
	- 254	Volkmann	1882	W. A., Bd. **16**, p. 323.
	- 256	van der Mensbrugghe	1882	Bull. de Brux. (3), Bd. **2**, p. 458.
	- 259	A. B. Wykoff	1886	Proc. of the Americ. ph. soc. Bd. **23**, p. 383.
	- 259	Rottok	1887	Ann. d. Hydrographie, Bd. **15**, p. 291.
	- 259	Aitken	1883	P. R. S. E., Bd. **12**, p. 56.
	- 264	J. J. Coleman	1887	P. M. (5), Bd. **23**, p. 1.
	- 265	Regnauld	1857	J. d. pharm. (3), Bd. **34**, p. 141.
	- 265	Wiener	1863	P. A., Bd. **118**, p. 85.
	- 266	S. Exner	1867	W. B., Bd. **56**, II, p. 116.
	- 268	Jevons	1869	Proc. Manch. Soc., Bd. **9**, p. 78.
	- 268	Dancer	1869	Proc. Manch. Soc., Bd. **9**, p. 82.
	- 268	van der Mensbrugghe	1872	P. A., Bd. **146**, p. 623.
	- 268	Renard	1874	J. C., Bd. **60**.
	- 271	R. Weber	1884	Arch. de Gen. (3), Bd. **12**, p. 510.
	- 282	J. J. Thomson u. Newall	1885	P. R. S., Bd. **39**, p. 417.
	- 282	Jamin	1860	C. R., Bd. **50**, p. 172, 311, 385.
	- 285	Quincke	1877	W. A., Bd. **2**, p. 145.
	- 290	Jamin	1860	C. R., Bd. **50**, p. 272, 311.
	- 290	Wilson		Quart. J. of the chem. soc., Bd. **1**, p. 174.
	- 291	Quincke u. Wagenmann	1860	P. A., Bd. **110**, p. 61.
	- 291	W. Schmidt	1856	P. A., Bd. **99**, p. 370.
	- 291	Duclaux	1875	A. C. P., (4), Bd. **25**, p. 486.
	- 291	Quincke	1870	P. A., Bd. **139**, p. 55.
	- 291	Chevreul	1866	C. R., Bd. **63**, p. 63.
	- 300	Coromilas	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 407.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 300	Lecoq de Boisbaudran	1874	C. R., Bd. **79**, p. 866.
- 300	Lecoq de Boisbaudran	1879	C. R., Bd. **88**, p. 629.
- 301	Curie	1885	B. s. m., Bd. **8**, p. 145.
- 302	Lecoq de Boisbaudran	1875	C. R., Bd. **80**, p. 1450.
- 303	Becquerel		A. C. P., Bd. **12**, p. 36.
- 306	A. Polis	1880	Ch. B., Bd. **13**, p. 363.
- 306	Credner	1870	J. p. C. (2), Bd. **2**, p. 292.
- 306	A. Polis	1880	C. B., Bd. **13**, p. 363.
- 309	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**.
- 309	Pasteur	1856	C. R., Bd. **43**, p. 797.
- 309	Scharff	1876	N. J., p. 24.
- 310	Loir	1881	C. R., Bd. **92**, p. 1166.
- 312	Frankenheim	1836	P. A., Bd. **37**.
- 312	Marbach	1856	C. R., Bd. **43**, p. 705.
- 312	Pasteur	1836	C. R., Bd. **43**, p. 795.
- 312	Wackernagel		Kastn. Arch., Bd. **5**, p. 294.
- 312	Sénarmont	1856	C. R., Bd. **43**, p. 795.
- 312	Frankenheim	1861	P. A., Bd. **113**.
- 313	Lavalle	1853	C. R., Bd. **36**, p. 493.
- 313	Loir	1881	C. R., Bd. **92**, p. 1166.
- 314	Kopp	1855	L. A., Bd. **94**, p. 118.
- 315	Sauber	1860	L. A., Bd. **124**, p. 78.
- 318	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**, p. 1.
- 318	Lavalle	1853	C. R., p. 36, 493.
- 321	Kopp	1855	L. A., Bd. **94**, p. 118.
- 321	Wulff	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 142.
- 322	Wulff	1885	Z. K., Bd. **11**, p. 120.
- 325	Krat	1882	Z. K., Bd. **7**, p. 393.
- 325	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**.
- 326	Glaisher	1856	Athenaeum, p. 141.
- 326	Klocke	1871	N. J., p. 369.
- 333	Ehrenberg	1835	P. A., Bd. **36**, p. 237.
- 335	Frankenheim	1836	P. A., Bd. **37**.
- 335	Kopp	1855	L. A., Bd. **94**, p. 118.
- 336	Sénarmont	1856	C. R., Bd. **43**, p. 799.
- 343	Quincke	1877	W. A., Bd. **2**, p. 180.
- 346	Lavalle	1853	C. R., Bd. **36**, p. 493.
- 346	Kopp	1855	L. A., Bd. **94**, p. 118.
- 347	Klocke	1871	N. J., p. 571.
- 348	Koch	1877	N. J., p. 450.
- 349	Bunsen	1847	L. A., Bd. **62**, p. 1.
- 349	Wyrouboff	1867	B. M., Bd. **40**, p. 228.
- 351	Landsberg	1864	P. A., Bd. **121**, p. 283.
- 353	Brennecke	1886	Zeitschr. f. Bauwesen, p. 101.
- 353	Forchheimer	1887	Centralbl. d. Bauverwaltung.
- 353	G. Rose	1848	P. A., Bd. **73**.
- 350	Klocke	1871	N. J., p. 369.
- 360	Quincke	1877	W. A., Bd. **2**, p. 172.
- 362	Vogelsang	1864	P. A., Bd. **121**, p. 101.
- 362	Zirkel	1867	P. A., Bd. **131**.
- 364	Nicklès	1848	C. R., Bd. **27**, p. 270.
- 366	Quincke	1877	W. A., Bd. **2**, p. 145.
- 367	Brauns	1887	N. J., Bd. **1**, p. 144.
- 367	Lavalle	1853	C. R., Bd. **36**, p. 493.
- 369	Klocke	1871	N. J., p. 571.
- 369	Stolba	1864	J. p. C., Bd. **93**, p. 117.

Textseite		Autor	Jahr.	Publikation
Bd. I.	p. 370	O. Mügge	1888	N. J., Bd. **1**, p. 131.
	- 370	Weiss	1884	Z. g. G., Bd. **36**, p. 183.
	- 370	Des-Cloizeaux		Nouv. Rech., p. 17.
	- 370	Wyrouboff	1869	A. C. P., (4) Bd. **16**, p. 293.
	- 370	Brauns	1885	Inaug.-Diss. Marburg, p. 22.
	- 378	Marchand	1841	J. p. C., Bd. **23**, p. 464.
	- 379	Cohen	1886	Gött. gel. Anz., p. 915.
	- 388	Brewster	1853	T. R. S. E., Bd. **20**, p. 607.
	- 389	Kuhlmann	1863	C. R., Bd. **57**, p. 1036.
	- 389	Dallas	1875	P. R. S. E., Bd. **9**, p. 129.
	- 389	Reinsch	1884	Z. K., Bd. **9**, p. 561.
	- 392	Klein	1880	N. J., Bd. **2**, p. 209.
	- 393	Famintzin		B. A. P., Bd. **29**.
	- 393	H. Schröder	1887	Z. I., p. 263.
	- 394	J. M. Thomson	1879	J. c. S., Bd. **35**, p. 196.
	- 394	H. Kopp	1882	C. B., Bd. **15**, p. 1653.
	- 394	v. Hauer	1878	Verh. d. k. k. geolog. Reichsanstalt.
	- 395	Sadebeck	1878	P. A., Ergbd. **8**, p. 625.
	- 395	Sadebeck	1878	W. A., Bd. **5**, p. 576.
	- 397	G. vom Rath	1877	Z. K., Bd. **13**.
	- 397	Cathrein	1884	Z. K., Bd. **8**, p. 321.
	- 397	E. S. Dana	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 39.
	- 398	Frankenheim	1836	P. A., Bd. **37**, p. 521.
	- 398	Geuther	1883	L. A., Bd. **219**, p. 56.
	- 399	Sénarmont	1854	C. R., Bd. **38**, p. 105.
	- 399	Lothar Meyer	1871	C. B., Bd. **4**, p. 53.
	- 399	Frankenheim	1811	P. A., Bd. **37**, p. 519.
	- 399	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**, p. 29.
	- 407	Klocke	1878	Z. K., Bd. **2**, p. 144.
	- 407	Klocke	1878	Freib. nat. Ges., Bd. **7**.
	- 407	H. Kopp	1855	L. A., Bd. **94**, p. 118.
	- 410	O. Mügge	1888	N. J., Bd. **1**, p. 131.
	- 412	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**, p. 1.
	- 413	L. Wulff	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 374.
	- 414	Klien	1876	P. A., Bd. **157**.
	- 420	Scheerer	1845	P. A., Bd. **64**, p. 153.
	- 420	Schrauf	1869	W. B., Bd. **60**, I, p. 996.
	- 420	Nordenskiöld	1830	P. A., Bd. **19**, p. 197.
	- 420	Vogelsang	1868	Arch. neerl., Bd. **3**.
	- 421	v. Hauer	1860	W. B., Bd. **39**, p. 622.
	- 421	J. M. Thomson	1879	J. s. C., Bd. **35**, p. 196.
	- 421	Kopp	1879	C. B., Bd. **12**, I, p. 901.
	- 426	Wyrouboff	1886	B. s. m., Bd. **9**, p. 262.
	- 435	Mallard	1887	C. R., Bd. **99**, p. 209.
	- 435	Wyrouboff	1886	B. s. m., Bd. **9**, p. 102.
	- 437	Brewster	1815	T. R. S. E., Bd. **8**, p. 1818.
	- 437	Brewster	1821	The Edinb. phil. J., Bd. **5**, p. 217.
	- 437	Biot	1822	Mém. de l'Inst. Bd. **18**.
	- 442	Mallard	1877	A. M., Bd. **10**.
	- 442	Mallard	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 309 u. P. A., Bd. **132**, p. 618.
	- 443	Brauns	1883	N. J., Bd. **2**, p. 102.
	- 444	Klocke	1880	N. J., Bd. **1**, p. 1.
	- 445	Ben Saude	1883	N. J., Bd. **1**, p. 165.
	- 446	Ben Saude	1883	B. s. m., Bd. **6**, p. 260.
	- 446	Brauns	1885	Inaug.-Diss. Marburg.
	- 446	Klocke	1880	N. J., Bd. **2**, p. 97.
	- 446	Wyrouboff	1884	B. s. m., Bd. **7**, p. 49.
	- 446	Hussak	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 552.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 446	Klocke	1880	N. J., Bd. **1**, p. 83.
	- 448	Mallard	1876	A. M., Bd. **10**.
	- 449	Bertrand	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 308.
	- 449	Marbach	1855	P. A., Bd. **94**, p. 124.
	- 450	Hirschwald	1875	Tschermak's Min. Mitth., p. 241.
	- 450	Reusch	1867	P. A., Bd. **132**, p. 618.
	- 450	Klocke	1881	N. J., Bd. **2**, p. 255.
	- 450	Ben Saude	1882	N. J., Bd. **2**, p. 41.
	- 450	Klein	1880	N. J., Bd. **2**, p. 209.
	- 450	Klocke	1881	N. J., Bd. **2**, p. 265.
	- 450	Klocke	1880	N. J., Bd. **1**, p. 5.
	- 451	Brauns	1887	N. J., Bd. **1**, p. 15.
	- 451	Klocke	1880	N. J., Bd. **1**, p. 85.
	- 451	Klocke	1880	N. J., Bd. **1**, p. 73.
	- 451	Brauns	1883	N. J., Bd. **2**, p. 103.
	- 451	Brauns	1885	Inaug. Diss. Marburg.
	- 453	Ben Saude	1882	N. J., Bd. **2**, p. 41.
	- 454	v. Hauer	1866	W. B. II, Bd. **53**, p. 223.
	- 455	Brauns	1883	N. J., Bd. **2**, p. 110.
	- 462	Rammelsberg	1854	P. A., Bd. **91**, p. 321.
	- 462	Credner	1870	J. p. C. (2), Bd. **2**, p. 292.
	- 463	Tschermak	1865	W. B., Bd. **50**, I, p. 566.
	- 463	Pfaff	1878	Ber. Soc. Erlang.
	- 468	Wyrouboff	1881	B. s. m., Bd. **4**, p. 17.
	- 468	Wyrouboff	1880	B. s. m., Bd. **3**, p. 198.
	- 472	Herrmann	1886	C. B., Bd. **19**, p. 2235.
	- 481	Möller	1862	P. A., Bd. **117**, p. 386.
	- 482	Beudant	1819	A. C. P., Bd. **8**, p. 15.
	- 482	Lieben	1857	L. A., Bd. **101**, p. 77.
	- 483	Gouy v. Chaperon	1887	C. R., Bd. **105**, p. 117.
	- 484	Daniell	1816	J. of the roy. Inst., Bd. **1**, p. 24.
	- 484	R. Fabri		N. C., Bd. **11**, p. 144.
	- 485	Klien	1876	P. A., Bd. **157**.
	- 485	Bartoli u. Papasogli	1885	Atti Soc. Toscana, Bd. **7**.
	- 485	Lavizzari	1865	Nouveaux phénomènes des corps cristallisés, Lugano.
	- 485	O. Meyer	1883	N. J., Bd. **1**, p. 74.
	- 485	W. Spring	1887	B. A. B. (3), Bd. **14**, p. 13.
	- 486	R. Weber	1884	Arch. de Gen. (3), Bd. **12**, p. 510.
	- 487	Salm-Horstmar	1863	P. A., Bd. **120**, p. 334.
	- 487	F. Exner	1874	P. A., Bd. **153**, p. 53.
	- 488	Brewster	1837	T. R. S. E., Bd. **14**.
	- 488	Brewster	1853	P. M., Bd. **5**, p. 20.
	- 488	Leydolt	1855	W. B., Bd. **15**, p. 59.
	- 488	v. Kobell	1862	M. B., p. 202.
	- 488	Haushofer	1865	Habilitationsschrift, München.
	- 488	Klocke	1878	Z. K., Bd. **2**, p. 126.
	- 488	v. Baumhauer	1870	P. A., Bd. **149**, p. 271.
	- 489	v. Baumhauer	1876	N. J., p. 602.
	- 489	Wulff	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 142.
	- 490	Ben Saude	1883	B. s. m., Bd. **6**, p. 260.
	- 490	Blasius	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 227.
	- 491	Leydolt	1852	W. B., Bd. **8**, p. 264.
	- 491	v. Baumhauer	1872	P. A., Bd. **145**, p. 459.
	- 491	O. Meyer	1883	N. J., Bd. **1**, p. 74.
	- 492	V. v. Ebner	1884	W. B., Bd. **89**, p. 368.
	- 495	v. Baumhauer	1869	P. A., Bd. **138**, p. 563.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 496	Klocke	1878	Z. K., Bd. **2**, p. 127.
	- 499	Sohncke	1875	Leonh. Jahrb., p. 941.
	- 499	Blasius	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 226.
	- 499	Klocke	1878	Z. K., Bd. **2**, p. 133.
	- 500	v. Baumhauer	1870	P. A., Bd. **149**, p. 271.
	- 502	Ehrenberg	1835	P. A., Bd. **36**, p. 237.
	- 503	Guignet	1886	C. R., Bd. **103**, p. 873.
	- 504	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**, p. 1.
	- 507	Kenngott	1853	W. B., Bd. **2**, p. 604.
	- 513	Monier	1874	C. R., Bd. **78**, p. 300.
	- 513	Vesque	1873	C. R., Bd. **78**, p. 149.
	- 513	Ord	1879	The influence of colloids upon crystalline form and cohaesion, London.
	- 513	Guignet	1886	C. R., Bd. **103**, p. 873.
	- 514	Böttger	1843	L. A., Bd. **47**, p. 350.
	- 514	E. J. Mills	1880	C. N., Bd. **41**, p. 40.
	- 518	W. N. Allen	1885	Proc. Roy. Dubl. Soc., Bd. **4**, p. 509.
	- 520	Mitscherlich	1836	P. A., Bd. **39**, p. 405.
	- 520	H. de Vries	1878	Arch. néer., Bd. **13**, p. 344.
	- 521	Gad	1878	du Bois-Reymond, Arch. für Anat. u. Phys.
	- 521	Quincke	1879	Pflüger, Arch. f. Physiol., Bd. **19**, p. 129.
	- 522	Brücke	1879	W. B., Bd. **79**, p. 1, 1879.
	- 523	Famintzin	1884	B. A. P., Bd. **29**, p. 414.
	- 523	Urech	1882	C. B., Bd. **15**, p. 2457 u. 2687.
	- 523	Urech	1883	C. B., Bd. **16**, p. 2786.
	- 523	Urech	1884	C. B., Bd. **17**, p. 495 u. 2165.
	- 523	Urech	1885	C. B., Bd. **18**, p. 94.
	- 523	Liebreich	1886	B. B., p. 959.
	- 523	Landolt	1885	B. B., p. 249.
	- 523	Landolt	1886	B. B., p. 193 u. 1007.
	- 525	Grimaux	1884	C. R., Bd. **97**, p. 105.
	- 525	Grimaux	1884	C. R., Bd. **98**, p. 1578.
	- 526	Frankenheim	1851	J. p. C., Bd. **54**, p. 433.
	- 526	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**.
	- 527	Guthrie	1875	P. M. (4), Bd. **49**.
	- 527	Guthrie	1876	P. M. (5), Bd. **1** u. **2**.
	- 527	Behrens	1871	W. B., Bd. **64**, I, p. 519.
	- 528	Reynolds	1885	Nat., Bd. **32**, p. 535.
	- 528	Reynolds	1886	Nat., Bd. **33**, p. 430.
	- 531	F. Kohlrausch	1876	P. A., Bd. **158**, p. 364.
	- 532	Page	1847	S. J., Bd. **4**, p. 341.
	- 533	Schmulewitsch	1871	P. A., Bd. **144**, p. 280.
	- 533	Lebedeff	1881	J. r. G., Bd. **13**, p. 246.
	- 533	Russner	1882	R., Bd. **18**, p. 152, 206, 251.
	- 533	Grätz	1886	W. A., Bd. **28**, p. 354.
	- 533	Joule	1860	P. T., Bd. **149**, p. 106.
	- 533	Kundt	1874	P. A., Bd. **151**, p. 125.
	- 533	Bertin	1878	A. C. P. (5), Bd. **15**, p. 129.
	- 533	Klocke	1881	N. J., Bd. **2**.
	- 535	Behrens	1871	W. B., Bd. **64**, I, p. 519.
	- 536	Ehrenberg	1835	P. A., Bd. **36**, p. 237.
	- 537	Marchand	1841	J. p. C., Bd. **23**, p. 464.
	- 540	Lidoff	1883	J. r. G., Bd. **15**, p. 364.
	- 540	H. Kopp	1840	L. A., Bd. **34**, p. 260.
	- 540	Karsten	1841	B. B.
	- 541	Blasius	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 221.
	- 545	Le Chatelier	1883	C. R., Bd. **96**, p. 1056.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 545	Ditte	1874	C. R., Bd. **79**, p. 915.
	- 545	Henry	1841	L. A., Bd. **40**, p. 83.
	- 546	Horsford		S. J. (2), Bd. **13**, p. 305.
	- 546	Nicklès	1853	C. R., Bd. **36**, p. 154.
	- 546	Einhorn	1886	L. A.
	- 547	Haberlandt	1877	Fühling's landw. Zeit. Auszug in Biedermann's Centralbl. f. Agrikulturchem., Bd. **7**, p. 330.
	- 547	Famintzin		B. A. P., Bd. **29**, p. 414.
	- 547	Quincke		Pflüger's Arch., Bd. **3**, p. 332.
	- 548	A. Schwarz	1885	R., Bd. **21**, p. 702.
	- 548	Duvernoy	1874	C. C., p. 428.
	- 549	Bède		Mém. cour. d. Brux., Bd. **31**, p. 1.
	- 549	H. de Vries	1883	C. R., Bd. **97**, p. 1083.
	- 549	Donders u. Hamburger	1883	Sitzb. d. Ak. z. Amsterdam.
	- 550	Th. Hartig	1856	Botanische Zeitung.
	- 550	Nägeli	1862	Sitzb. d. bayer. Ak.
	- 550	Maschke	1859	Bot. Zeitung.
	- 550	Sachsse	1876	Ber. d. nat. Ges. zu Leipzig.
	- 550	Schmiedberg		Z. f. physiolog. Chem., Bd. **1**.
	- 550	Drechsel	1879	J. p. C., Bd. **19**.
	- 550	Grübler	1881	C. B., Bd. **14**, p. 543.
	- 550	Weyl		Z. f. physiolog. Ch., Bd. **1**, p. 205.
	- 550	Ritthausen	1882	C. B., Bd. **15**, p. 953.
	- 550	Drechsel	1881	J. p. C., Bd. **23**, p. 97.
	- 550	Leitgeb	1886	Mitth. d. bot. Inst. z. Graz, I.
	- 551	Radlkofer	1867	Med.-ch. Unters.
	- 551	v. Lang	1863	W. B., Bd. **46**, p. 35.
	- 555	H. de Vries	1884	Maandblad voor Natuurwetensch., Bd. **11**, p. 118.
	- 555	Detlefsen	1885	Z. z. Förd. d. phys. Unterr.
	- 555	Reveille	1885	C. R., Bd. **60**, p. 453.
	- 555	Graham	1861	P. T., Bd. **151**, p. 183.
	- 556	Roberts	1883	Rep. Brit. Assoc., p. 464.
	- 557	Morin	1852	Mem. soc. phys. d. Génève, Bd. **13**, p. 250.
	- 557	Dubrunfaut	1855	C. R., Bd. **41**, p. 834.
	- 557	Graham	1861	P. T., p. 183.
	- 557	Guignet	1862	C. R., Bd. **55**, p. 740.
	- 557	Hugzinger	1877	Naturf., Bd. **11**.
	- 557	Botkin	1860	Virchow's Arch., Bd. **20**, p. 26.
	- 557	Heinsius	1879	C. B., Bd. **12**, p. 1675.
	- 557	Enklaar	1883	C. C., Bd. **14**, p. 100.
	- 557	W. Schumacher	1860	P. A., Bd. **110**, p. 337.
	- 557	Baranetzky	1872	P. A., Bd. **147**, p. 195.
	- 557	Wiebel	1883	Abh. d. naturw. Ver. in Hamburg (2), Bd. **7**, p. 65.
	- 558	Graham	1861	J. p. C., Bd. **87**, p. 79.
	- 558	St. Gilles	1855	J. p. C., Bd. **66**, p. 137.
	- 558	H. Schulze	1882	J. p. C., Bd. **25**, p. 431.
	- 558	H. Schulze	1883	J. p. C., Bd. **27**, p. 320.
	- 558	S. T. Wright	1883	J. c. S., Bd. **43**, p. 163.
	- 558	W. Spring	1883	C. B., Bd. **16**, p. 1142.
	- 558	H. Schulze	1885	J. p. C., Bd. **32**, p. 390.
	- 559	Gintl	1880	C. C., p. 357.
	- 559	Grimaux	1884	B. s. c., Bd. **42**, p. 74.
	- 560	Grimaux	1884	C. R., Bd. **98**, p. 1434, 1540, 1578.
	- 560	Graham	1854	P. T., Bd. **15**, p. 177.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 560	Brunhes	1881	Recherches exp. s. l. passage de liquides, Toulouse, p. 138.
	- 560	A. Zott	1886	W. A., Bd. **27**, p. 229.
	- 561	v. Regéczy	1884	Pflüg. Arch., Bd. **34**, p. 431.
	- 561	Wibel	1883	Abh. d. naturw. Ver. Hamburg, Bd. **7**.
	- 562	Pfeffer	1877	Osmotische Untersuchungen, Leipzig, W. Engelmann.
	- 564	Liebig	1862	L. A., Bd. **121**, p. 78.
	- 564	Graham	1861	P. T., Bd. **151**, p. 183.
	- 565	Ludwig	1849	P. A., Bd. **78**, p. 307.
	- 566	Guébhard	1879	C. R. de l'Assoc. franç., p. 410.
	- 566	Jolly		Henle u. Pfeuffer, Z. f. rat. Medicin, Bd. **7**, p. 83.
	- 567	Lhermite	1854	C. R., Bd. **39**, p. 1177.
	- 568	Quincke und Wagenmann	1860	P. A., Bd. **110**, p. 61.
	- 568	Gerstmann	1886	Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers., p. 409.
	- 568	Quincke	1877	W. A., Bd. **2**, p. 172.
	- 569	Graham	1830	P. A., Bd. **19**, p. 139.
	- 569	Payen	1822	A. C. P., Bd. **21**, p. 215.
	- 569	Graham	1830	P. A., Bd. **19**, p. 139.
	- 559	Weppen	1845	L. A., Bd. **35**, p. 241 u. 354.
	- 569	Filhol	1852	A. C. P. (3), Bd. **35**, p. 206.
	- 569	van Bemmelen	1881	J. p. C., Bd. **23**, p. 324.
	- 569	Moszenk	1885	Arch. f. Phys., p. 275.
	- 569	Graham	1830	P. A., Bd. **19**, p. 139.
	- 569	Ventzke	1853	D. J., Bd. **129**, p. 144.
	- 570	van Bemmelen	1878	C. B., Bd. **11**, p. 2030.
	- 570	A. König	1882	Naturf., Bd. **15**, p. 116.
	- 570	Behrens	1871	W. B., Bd. **64**, I, p. 519.
	- 571	Mylius	1887	Z. f. physiolog. Chem., Bd. **11**, p. 306.
	- 571	Duclaux	1872	C. B., Bd. **5**, p. 218.
	- 571	Gerlach	1858	Mikroskop. Studien aus dem Gebiete d. menschl. Morphologie.
	- 572	Pfeffer	1886	Unters. a. d. bot. Inst. zu Tübingen.
	- 572	A. F. W. Schimper	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 156.
	- 573	Schönbein	1861	P. A., Bd. **114**, p. 275.
	- 575	Goppelsröder	1887	Romen's Journal, Bd. **2**, p. 1.
	- 578	Thoulet	1884	C. R., Bd. **99**, p. 1072.
	- 578	Thoulet	1885	C. R., Bd. **100**, p. 1002.
	- 578	Schulze	1866	P. A., Bd. **129**, p. 366.
	- 579	W. Spring	1886	B. A. B. (3), Bd. **12**, No. 12.
	- 579	Schlösing	1870	I., p. 193.
	- 579	Grünning	1869	C. B., Bd. **2**, p. 650.
	- 580	Malaguti	1853	Ann. ch. ph. (3), Bd. **37**, p. 198.
	- 580	Wilhelmy	1850	P. A., Bd. **81**, p. 413 u. 499.
	- 580	Berthelot und Péan de St. Gilles	1837	A. C. P. (3), Bd. **66**, p. 90.
	- 580	Menschutkin	1882	C. B., Bd. **15**, p. 1618.
	- 580	Pfeffer	1885	W. A., Bd. **26**, p. 232.
	- 580	Ramsay u. Young	1887	C. N., Bd. **56**, p. 18.
	- 580	Iwig u. Hecht	1886	L. A., Bd. **223**, p. 166.
	- 581	v. Kroustchoff	18?5	C. R., Bd. **104**, p. 602.
	- 581	Maschke	1872	P. A., Bd. **145**, p. 549.
	- 581	Masckke	1872	P. A., Bd. **146**, p. 90.
	- 581	Spring	1883	B. A. B., Bd. **5**, p. 55.
	- 582	Nicol	1884	P. M. (5), Bd. **6**, p. 537.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 582	Winkelmann	1873	P. A., Bd. **149**, p. 492.
	- 582	Rüdorff	1873	P. A., Bd. **148**, p. 456.
	- 582	Bouty	1886	C. R., Bd. **103**, p. 39.
	- 583	Margueritte	1854	C. R., Bd. **38**, p. 304.
	- 583	Dulong	1843	C. P., Bd. **82**, p. 275.
	- 584	H. Rose	1851	P. A., Bd. **82**, p. 545.
	- 584	Berthelot u. St. Martin	1869	C. R., Bd. **69**, p. 464.
	- 584	Müller	1874	P. A., Suppl.-Bd. **6**, p. 123.
	- 585	Berthelot und Jungfleisch	1872	A. C. B. (4), Bd. **26**, p. 396.
	- 585	Graham	1851	L. A., Bd. **77**, p. 56.
	- 585	Marignac	1874	A. C. P., (5), Bd. **2**, p. 546.
	- 585	Ingenhoes	1879	C. B., Bd. **12**, p. 1678.
	- 585	van de Wal	1869	Inaug.-D. Leyden.
	- 585	Kremers	1856	P. A., Bd. **98**, p. 58.
	- 585	Favre u. Valson	1872	C. R., Bd. **74**, p. 1165.
	- 585	Favre u. Valson	1873	C. R., Bd. **77**, p. 577.
	- 586	Bouty	1886	C. R., Bd. **103**, p. 39.
	- 586	Klein	1886	Ann., Bd. **27**, p. 151.
	- 586	Rüdorff	1888	C. B., Bd. **21**, p. 4.
	- 586	Stenger	1888	W. A., Bd. **33**, p. 577.
	- 586	Kundt	1874	P. A., Jubelbd. p. 615.
	- 586	Kundt	1878	W. A., Bd. **4**, p. 34.
	- 586	Kundt	1851	P. A., Bd. **82**, p. 545.
	- 586	Berthold	1869	C. R., Bd. **69**, p. 464.
	- 586	Berthold	1872	A. C. P. (4), Bd. **26**, p. 396.
	- 587	Berzelius	1832	Berz. Jahrb., Bd. **11**, p. 47.
	- 588	Staedel u. Kleinschmidt	1878	C. B., Bd. **11**, p. 1744.
	- 588	v. Zepharovich	1876	W. B., Bd. **23**, p. 7.
	- 588	Panebianco	1878	A. L., Bd. **20**.
	- 590	Daubrée	1849	C. R., Bd. **29**, p. 227.
	- 590	Lévy u. Bourgeois	1882	C. R., Bd. **94**, p. 1365.
	- 590	Klein u. Morel	1885	C. R., Bd. **100**, p. 1140.
	- 590	Clarke u. Kebler	1883	Am. Chem. J., Bd. **5**, p. 235.
	- 590	Wyrouboff	1884	B. s. m., Bd. **7**, p. 5.
	- 591	J. M. Thomson u. Bloxam	1882	J. c. S., Bd. **41**, p. 379.
	- 591	Frankenheim	1854	P. A., Bd. **93**, p. 20.
	- 591	Mitscherlich	1829	P. A., Bd. **15**, p. 453.
	- 592	Wyrouboff	1880	B. s. m., Bd. **3**, p. 136.
	- 592	Hahn	1859	Arch. d. Pharm. v. Bly (2), Bd. **99**, p. 147.
	- 592	Wyrouboff	1880	B. s. m., Bd. **3**, p. 120.
	- 592	Troost	1865	C. R., Bd. **61**, p. 109.
	- 592	G. Rose	1842	P. A., Bd. **55**, p. 329.
	- 592	G. Rose	1849	P. A., Bd. **77**, p. 150.
	- 592	G. Rose	1873	P. A., Bd. **148**, p. 497.
	- 593	Schrötter	1871	W. B., Bd. **53**.
	- 601	Einhorn	1886	C. B., Bd. **19**.
	- 606	Lecoq de Boisbaudran	1874	C. R., Bd. **79**, p. 1491.
	- 606	A. Müller	1874	P. A., Suppl.-Bd. **6**, p. 123.
	- 607	G. Wiedemann	1878	P. A., Bd. **126**, p. 1; Bd. **135**, p. 177 u. W. A.. Bd. **5**, p. 45.
	- 607	Foussereau	1886	C. R., Bd. **103**, p. 42 u. 248.
	- 607	Foussereau	1887	C. R., Bd. **104**, p. 1265.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 607	Brücke	1877	W. B., Bd. **75**, p. 507.
- 607	Foussereau	1888	J. P. (2), Bd. **7**, p. 30.
- 608	Kallir	1887	W. A., Bd. **31**, p. 1015.
- 610	Seely	1871	C. N., Bd. **23**, p. 169.
- 610	Ebell	1876	D. J., Bd. **220**, p. 60, 155.
- 611	Traube u. Neuberg	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 509.
- 612	Ludwig	1856	W. B., Bd. **20**, p. 539.
- 613	Möller	1862	P. A., Bd. **117**, p. 386.
- 613	Iwig u. Hecht	1886	L. A., Bd. **223**, p. 166.
- 613	Wyrouboff	1880	B. s. m., Bd. **3**, p. 198.
- 613	Étard	1887	C. R., Bd. **104**, p. 1614.
- 613	Étard	1888	C. R., Bd. **106**, p. 206.
- 613	C. R. Schulze	1887	W. A., Bd. **31**, p. 227.
- 614	Le Chatelier	1884	C. R., Bd. **99**, p. 786, 184.
- 614	Le Chatelier	1885	C. R., Bd. **100**, p. 441.
- 614	Braun	1887	W. A., Bd. **30**, p. 250.
- 614	Guthrie	1884	P. M. (5), Bd. **18**, p. 22, 105.
- 614	Chancel u. Parmentier	1885	C. R., Bd. **100**, p. 773.
- 614	Christiansen		W. A., Bd. **23**, p. 298.
- 615	Parmentier	1887	C. R., Bd. **104**, p. 686.
- 617	Möller	1862	P. A., Bd. **117**, p. 386.
- 617	V. Meyer	1875	C. B., Bd. **8**, p. 998.
- 617	Möller	1862	P. A., Bd. **117**, p. 286.
- 618	Klocke	1878	Ber. d. Freib. n. Ges., Bd. **7**, p. 2.
- 618	v. Hauer	1866	W. B., Bd. **53**, II, p. 223.
- 618	Lecoq de Boisbaudran	1875	C. R., Bd. **1**, p. 888 u. Bd. **2**, p. 1450.
- 618	Frankenheim	1861	P. A., Bd. **113**, p. 491.
- 619	Pfaundler	1875	W. B. (2), Bd. **72**, p. 707.
- 619	Lecoq de Boisbaudran	1875	B. s. c. (2), Bd. **23**, p. 390.
- 621	Gernez	1878	Ann. éc. n., Bd. **3**, p. 167; Bd. **6**, p. 1.
- 621	Schiff	1858	L. A., Bd. **106**, p. 111.
- 621	Pickering	1883	C. N., Bd. **47**, p. 85.
- 622	Waller	1864	P. M., Bd. **28**, p. 94.
- 622	Iwig u. Hecht	1886	L. A., Bd. **113**, p. 166.
- 622	Gernez	1874	C. R., Bd. **78**, p. 68.
- 622	Debray	1858	C. R., Bd. **46**, p. 576.
- 622	Royer	1859	C. R., Bd. **48**, p. 845.
- 622	Deschamps d'Avallon	1864	C. R., Bd. **58**, p. 541.
- 622	Pasteur	1848	C. R., Bd. **26**, p. 353.
- 622	Gernez	1874	C. R., Bd. **79**, p. 219.
- 622	Gernez	1876	C. R., Bd. **83**, p. 217.
- 625	Rüdorff	1885	B. B., Bd. **20**, p. 356.
- 626	G. Lunge	1877	C. N., Bd. **35**, p. 92.
- 628	G. Rose	1837	P. A., Bd. **42**, p. 358.
- 628	G. Rose	1860	P. A., Bd. **111**, p. 156.
- 631	Frankenheim	1854	P. A., Bd. **92**, p. 363.
- 631	Credner	1870	J. p. C. (2), Bd. **2**, p. 292.
- 631	Schiff	1859	L. A., Bd. **111**, p. 371.
- 631	Selmi	1855	J. C., p. 417.
- 631	Carey Lea		S. J. (3), Bd. **7**, p. 376.
- 632	Berthelot	1881	C. R., Bd. **93**, p. 870.
- 632	Weber	1870	P. A., Bd. **141**, p. 432.
- 632	Guignet	1886	C. R., Bd. **103**, p. 873.
- 634	Ehrenberg	1840	J. p. C., Bd. **31**, p. 104.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 634	Harting	1840	Bull. d. sc. phys. en Neerlande, p. 287.
- 634	Link	1839	P. A., Bd. **46**, p. 258.
- 634	v. Lasaulx	1872	P. A., Bd. **144**, p. 142.
- 635	Erdmann	1840	J. p. C., Bd. **19**, p. 344.
- 635	Marchand	1841	J. p. C., Bd. **23**, p. 464.
- 636	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**, p. 1.
- 637	v. Hauer	1866	W. B., Bd. **53**, p. 223.
- 637	Lecoq de Boisbaudran	1875	C. R., Bd. **80**, p. 888, 1450.
- 638	Frankenheim	1861	P. A., Bd. **113**, p. 491.
- 638	Pfaundler	1875	W. B., Bd. **72**, p. 707.
- 638	Klocke	1878	Ber. Freib. n. Ges., Bd. **7**.
- 642	Lecoq de Boisbaudran	1875	B. s. c. (2), Bd. **23**, p. 390.
- 642	v. Foullon		Verh. d. k. k. geol. Reichsanst., p. 134.
- 645	Klocke	1878	Z. K., Bd. **2**, p 144.
- 646	Rüdorff	1885	B. B., Bd. **20**, p. 356.
- 648	Klocke	1878	Ber. Freib. n. Ges., Bd. **7**.
- 649	Rüdorff	1873	P. A., Bd. **148**, p. 456.
- 653	Guthrie	1875	P. M. (4), Bd. **49**.
- 654	Mallard	1880	B. s. m., Bd. **3**, p. 3 u. Bd. **4**, p. 71.
- 654	Wyrouboff	1880	B s. m., p. 369.
- 654	Tschermak	1871	Mineralog. Mitth. p. 18.
- 654	Dufet	1878	B. s. m., p. 58.
- 654	Dufet	1880	C. R., Bd. **86**, p. 881 u. Bd. **91**, p. 280.
- 654	Fock	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 583.
- 655	Klocke u. Brauns	1887	N. J., Bd. **1**, p. 138.
- 656	Klocke	1878	Ber. Freib. n. Ges., Bd. **7**.
- 664	Cazeneuve	1882	C. R., Bd. **95**, p. 1358.
- 665	Tommasi	1884	C. R., Bd. **99**, p. 37.
- 665	Fremy u. Verneuil	1887	C. R., Bd. **104**, p. 737.
- 665	Fremy u. Verneuil	1888	C. R., Bd. **106**, p. 565.
- 665	Des-Cloiseaux	1888	C. R., Bd. **106**, p. 567.
- 666	Curie	1885	B. s. m., Bd. **8**, p. 145.
- 666	de Coppet	1874	C. R., Bd. **78**, p. 194.
- 666	Löwel	1850	C. P. (3), Bd. **29**, p. 62.
- 666	Löwel	1853	C. P. (3), Bd. **37**, p. 157.
- 666	Löwel	1857	C. P. (3), Bd. **49**, p. 32.
- 668	Bersch	1867	W. B., Bd. **56**, p. 724.
- 668	Potilitzin	1884	C. B., Bd. **17**, p. 276.
- 669	E. Wiedemann	1882	W. A., Bd. **17**, p. 561.
- 669	C. R. Schulze	1887	W. A., Bd. **31**, p. 204.
- 673	van t'Hoff und van Deventer	1888	C. B., Bd. **21**, p. 2144.
- 676	H. Kopp	1884	C. B., Bd. **17**, p. 1116.
- 676	Rüdorff	1888	C. B., Bd. **21**, p. 279.
- 677	Th. Reicher	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 221.
- 678	van t'Hoff und van Deventer	1888	C. B., Bd. **21**, p. 2151.
- 679	Williard Case	1886	P. R. S., Bd. **40**, p. 345.
- 679	Kroustchoff	1887	C. R., Bd. **104**, p. 602.
- 679	O. Maschke	1872	P. A., Bd. **145**, p. 549.
- 679	O. Maschke	1872	P. A., Bd. **146**, p. 190.
- 686	Vicentini und Omodei	1887	Atti Torino, Bd. **22**, p. 717.
- 686	Vicentini	1886	Atti Torino, Bd. **22**, p. 23.
- 686	Lüdeking	1888	W. A., Bd. **34**, p. 24.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 687	Dieterici	1888	W. A., Bd. **33**, p. 417.
	- 687	Velten	1884	W. A., Bd. **21**, p. 31.
	- 687	Pfaundler und Platter	1870	P. A., Bd. **149**, p. 574.
	- 687	Damien	1881	J. P., Bd. **10**, p. 198.
	- 687	Braun	1885	B. B., p. 289.
	- 688	Zincke	1871	C. B., Bd. **4**, p. 578.
	- 690	Tollens u. Münder	1871	C. B., Bd. **4**, p. 806.
	- 690	Linnemann u. Paul	1875	C. B., Bd. **8**, p. 1099.
	- 693	Gernez	1882	C. R., Bd. **95**, p. 1278.
	- 697	Rüdorff	1872	P. A., Bd. **145**, p. 279.
	- 698	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**, p. 1.
	- 698	van Riemsdyk	1880	A. C. P. (5), Bd. **20**, p. 66.
	- 701	Klein u. Morel	1885	C. R., Bd. **100**, p. 1140.
	- 701	Deville	1848	Pharm. Centralbl., p. 200.
	- 702	Pisati	1877	A. L., Bd. **274**, p. 447.
	- 702	Scichilone	1878	Gazz. chim., Bd. **10**, p. 501.
	- 702	Scichilone	1878	Beibl. 1878, p. 21.
	- 702	Fordos u. Gélis	1854	Pharm. Centralbl., p. 294.
	- 702	Magnus	1857	J. p. C., Bd. **72**, p. 48.
	- 702	Frankenheim	1836	P. A., Bd. **39**, p. 380.
	- 702	Frankenheim	1851	J. p. C., Bd. **54**, p. 436.
	- 702	Deville	1851	J. p. C., Bd. **54**, p. 436.
	- 704	Magnus	1805	P. A., Bd. **20**, p. 477.
	- 704	Deville	1855	C. R., Bd. **40**, p. 769.
	- 704	Frankenheim	1851	J. p. C., Bd. **54**, p. 433.
	- 705	Wöhler	1841	P. A., Bd. **54**, p. 260.
	- 707	Schützenberger	1868	C. R., Bd. **66**, p. 746.
	- 708	Weber	1857	J. p. C., Bd. **70**, p. 354.
	- 708	Giraud	1886	B. s. c., Bd. **46**, p. 505.
	- 709	Kalischer	1887	W. A., Bd. **31**, p. 101.
	- 710	v. Uljanin	1888	W. A., Bd. **34**, p. 247.
	- 711	Regnault	1856	P. A., Bd. **98**, p. 396.
	- 713	Fröbel	1840	P. A., Bd. **49**, p. 590.
	- 713	Fabre	1887	A. C. P. (6), Bd. **10**, p. 472.
	- 713	Kuhlmann	1860	J. p. C., Bd. **81**, p. 238.
	- 713	Mitscherlich	1856	P. A., Bd. **48**, p. 547.
	- 713	Deville	1855	C. R., Bd. **40**, p. 1034.
	- 717	Hirschwald	1873	V. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, Bd. **23**, p. 171.
	- 718	v. Hauer	1877	V. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, Bd. **23**, p. 171.
	- 719	Frankenheim	1851	J. p. C., Bd. **54**, p. 433.
	- 721	Zirkel	1867	Z. g. G., Bd. **19**, p. 767.
	- 723	Leydolt	1852	W. B., Bd. **8**, p. 264.
	- 723	Schott	1875	P. A., Bd. **155**, p. 22.
	- 724	H. Rose	1841	P. A., Bd. **52**, p. 443.
	- 724	Christison	1835	P. A., Bd. **36**, p. 494.
	- 725	Cl. Winkler	1885	J. p. C., Bd. **31**, p. 247.
	- 725	Kuhlmann	1860	J. p. C., Bd. **81**, p. 238.
	- 726	Giraud	1886	B. s. c., Bd. **46**, p. 505.
	- 728	Alexejew	1882	J. p. C., Bd. **25**, p. 518.
	- 730	Ehrenberg	1840	J. p. C., Bd. **21**, p. 95.
	- 730	Frankenheim	1860	P. A., Bd. **111**, p. 1.
	- 732	Weiss	1871	P. A., Bd. **142**, p. 324.
	- 732	Vogelsang	1871	P. A., Bd. **143**, p. 621.
	- 733	v. Lasaulx	1872	P. A., Bd. **144**, p. 142.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 737	C. Schultz	1869	P. A., Bd. **137**, p. 247.
	- 738	Guthrie	1884	P. M. (5), Bd. **18**, p. 22, 105.
	- 738	Tilden u. Shenstone	1883	P. R. S., Bd. **35**, p. 345.
	- 738	Alexejew	1886	W. A., Bd. **28**, p. 305.
	- 740	Raoult	1880	C. R., Bd. **90**, p. 865.
	- 740	Raoult	1882	C. R., Bd. **94**, p. 1517.
	- 740	Raoult	1882	C. R., Bd. **95**, p. 187.
	- 740	Raoult	1884	C. R., Bd. **99**, p. 914.
	- 740	Rudberg	1830	P. A., Bd. **18**, p. 240.
	- 740	Rüdorff	1864	P. A., Bd. **122**, p. 337.
	- 740	C. Schultz	1869	P. A., Bd. **137**, p. 247.
	- 742	Pfaundler und Schnegg	1875	W. B., Bd. **71**.
	- 743	Guthrie	1875	P. M. (4), Bd. **49**.
	- 743	Guthrie	1875	P. M. (5), Bd. **1** u. **2**.
	- 743	Guthrie	1875	P. M. (4), Bd. **49**, p. 1, 206, 266.
	- 743	Guthrie	1876	P. M. (5), Bd. **1**, p. 49, 351, 446.
	- 743	Guthrie	1876	P. M. (5), Bd. **2**, p. 211.
	- 743	Guthrie	1878	P. M. (5), Bd. **6**, p. 35 u. 105.
	- 743	Guthrie	1884	P. M. (5), Bd. **17**, p. 462.
	- 744	Buchanan	1887	Nat., No. 913.
	- 748	Christiansen	1884	W. A., Bd. **23**, p. 298.
	- 748	Köhler	1879	C. B., Bd. **12**, p. 1234.
	- 748	Gay Lussac u. Thenard	1811	Rech. phys. chim. sur la pile etc., Bd. **1**, p. 110.
	- 748	R. Wagner	1852	J. p. C., Bd. **55**, p. 489.
	- 748	Hagen	1883	W. A., Bd. **19**, p. 436.
	- 749	C. Schultz	1869	P. A., Bd. **137**, p. 247.
	- 749	Heintz	1854	P. A., Bd. **92**, p. 429.
	- 750	Bouis	1855	A. C. P. (3), Bd. **44**, p. 152.
	- 750	Rüdorff	1872	P. A., Bd. **145**, p. 279.
	- 750	Rüdorff	1870	P. A., Bd. **140**, p. 420.
	- 751	Wimmel	1871	P. A., Bd. **142**, p. 172.
	- 752	C. Schultz	1869	P. A., Bd. **137**, p. 247.
	- 752	Kopp	1841	L. A., Bd. **40**, p. 184.
	- 752	Alexejew	1885	Prot. J. russ. chem. Ges. (1), p. 282.
	- 752	Fournet	1834	P. A., Bd. **31**, p. 575.
	- 756	Ostwald	1882	J. p. C., Bd. **25**, p. 1.
	- 757	Berthelot und Ilosvay	1882	C. R., Bd. **94**, p. 1487.
	- 757	Riche	1874	J. c. S.
	- 757	Mazotto	1885	Beibl., p. 664.
	- 757	Berthelot	1879	C. R., Bd. **88**, p. 1335.
	- 758	E. Wiedemann	1877	W. A., Bd. **3**, p. 237.
	- 760	E. Wiedemann	1883	W. A., Bd. **20**, p. 228.
	- 762	W. Spring	1886	B. A. B. (3), Bd. **11**.
	- 763	Guthrie	1875	P. M. (4), Bd. **49**, p. 1, 206, 266.
	- 763	Guthrie	1876	P. M. (5), Bd. **2**, p. 49, 351, 446.
	- 763	Guthrie	1876	P. M. (5), Bd. **2**, p. 211.
	- 763	Guthrie	1878	P. M. (5), Bd. **6**, p. 35, 105.
	- 763	Guthrie	1884	P. M. (5), Bd. **17**, p. 462.
	- 763	Brügelmann	1884	C. C. (3), Bd. **15**, p. 801 u. 833.
	- 764	Pfaundler	1887	C. B., Bd. **20**, p. 2223.
	- 764	Offer	1880	W. B. (2), Bd. **81**, p. 1058.
	- 764	Polazzo u. Batelli	1884	Atti Ac. Torino, Bd. **19**, p. 674.
	- 764	Batelli u. Martinelli	1885	Atti Ac. Torino, Bd. **20**, p. 1058.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 765	Gernez	1876	C. R., Bd. **82**, p. 1151.
	- 765	Gernez	1876	C. R., Bd. **83**, p. 217.
	- 765	C. Schultz	1869	P. A., Bd. **137**, p. 247.
	- 766	Kick	1877	D. J., Bd. **226**, p. 55.
	- 766	v. Kerpely	1877	D. J., Bd. **226**, p. 394.
	- 766	v. Fuchs	1852	D. J., Bd. **126**, p. 346.
	- 767	Osmond und Werth		A. M. (8), Bd. **8**, p. 5.
	- 767	Sorby	1885	Z. d. V. d. Ing., p. 630.
	- 767	Martens	1878	Z. d. V. d. Ing., p. 205 u. 481.
	- 773	Wedding	1885	Z. d. V. d. Ing., p. 572.
	- 773	Daelen	1885	Z. d. V. d. Ing., p. 630.
	- 774	Splittgerber	1849	P. A., Bd. **76**, p. 572.
	- 774	Leydolt	1852	W. B., Bd. **8**, p. 264.
	- 775	Hendry		Cosmos, Bd. **25**, p. 100.
	- 775	Douglas Herman u. Frank Rutley	1888	P. R. S., Bd. **39**, p. 87.
	- 776	Henrivaux	1872	C. B., Bd. **5**, p. 1060.
	- 776	Fournet	1861	C. R., Bd. **53**, p. 170.
	- 776	Peligot	1875	
	- 776	Gröger	1881	D. J., Bd. **242**, p. 297.
	- 776	Peligot	1874	C. P. (5), Bd. **1**, p. 559.
	- 776	Schott	1875	D. J., Bd. **218**, p. 151.
	- 776	Schott	1875	P. A., Bd. **155**, p. 22.
	- 777	Ebell	1874	D. J., Bd. **213**, p. 53.
	- 777	Ebell	1876	D. J., Bd. **220**, p. 64.
	- 777	Ebell	1877	D. J., Bd. **225**, p. 70.
	- 777	Schott	1887	V. d. Ver. z. F. d. Gewerbefleißes, p. 799.
	- 777	G. Wunder	1870	J. p. C., Bd. **1**, p. 452.
	- 779	Leydolt	1852	W. B., Bd. **8**, p. 264.
	- 779	Ebelmen	1849	C. R., Bd. **32**, p. 330, 710.
	- 779	Ebelmen	1851	C. R., Bd. **33**, p. 525.
	- 780	W. Thomson	1883	Rep. Brit. Ass. Southport, p. 471.
	- 781	Reinitzer	1886	B. d. österr. Ges. z. F. d. chem. Industrie, Bd. **5** u. **6**.
	- 781	J. H. L. Vogt	1884	K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar, Bd. **9**, No. 1.
	- 782	Matthiessen	1866	P. A., Bd. **128**, p. 52.
	- 782	Pernet	1875	R., Bd. **11**, p. 257.
	- 782	Wiebe	1884	B. B., p. 843.
	- 782	Wiebe	1885	B. B., p. 1021.
	- 783	Foussereau	1883	C. R., Bd. **96**, p. 785.
	- 783	Bauer	1875	D. J., Bd. **215**, p. 381.
	- 783	de Luynes und Feil	1875	C. R., Bd. **81**, p. 341.
	- 784	Salleron	1880	C. R., Bd. **91**, p. 690.
	- 784	de la Bastie	1881	C. R., Bd. **92**, p. 194.
	- 784	de la Bastie	1875	D. J., Bd. **215**, p. 186.
	- 784	Fr. Siemens	1885	Z. f. Gasindustrie, Bd. **18**, p. 417 u. 433.
	- 785	Whitaker		Mech. Mag., Bd. **61**, p. 447.
	- 785	Mendelejew	1874	C. B., Bd. **7**, p. 126.
	- 785	Vogel	1859	J. p. C., Bd. **77**, p. 481.
	- 785	de Luynes	1873	C. R., Bd. **76**, p. 346.
	- 786	Marangoni	1879	N. C. (3), Bd. **5**, p. 116.
	- 786	Barus u. Stroubal	1886	S. J. (3), Bd. **31**, p. 439 u. Bd. **32**, p. 181.
	- 786	artoli	1885	l'Orosi (8), Juli, p. 1.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 786	Splitgerber	1850	P. A., Bd. **79**, p. 297.
- 787	v. Höhnel	1882	Bot. Zeit., Bd. **40**, Nr. 36.
- 787	Bontemps	1847	D. J., Bd. **106**, p. 358.
- 787	de Luynes und Feil	1875	C. R., Bd. **81**, p. 341.
- 788	Dufour	1869	C. R., Bd. **68**, p. 398.
- 788	Provenzali	1883	A. L., Bd. **34**, p. 237.
- 788	Rodwell	1877	P. R. S., Bd. **25**, p. 292.
- 788	Rodwell	1881	P. R. S., Bd. **31**, p. 291.
- 789	Bellati u. Romanese	1882	P. R. S., Bd. **34**, p. 104.
- 794	Wyrouboff	1881	B. s. m., Bd. **4**, p. 17.
- 794	Forstner	1884	Z. K., Bd. **9**, p. 348.
- 797	O. Mügge	1884	N. J., Bd. **2**, p. 1.
- 798	H. Rose	1835	P. A., Bd. **35**, p. 481.
- 798	H. Rose	1841	P. A., Bd. **52**, p. 443.
- 799	Berzelius und Wöhler	1823	J. C., p. 45.
- 800	Herrmann		J. C., Bd. **10**, p. 75.
- 800	H. Rose	1841	P. A., Bd. **52**, p. 443.
- 802	Riche	1874	J. c. S., p. 776.
- 802	Lilliman		Pol. Notizbl., Bd. **32**, p. 310.
- 802	Person	1847	A. C. P., Bd. **21**, p. 295.
- 802	Person	1848	A. C. P., Bd. **24**, p. 129.
- 803	Ermann	1827	P. A., Bd. **9**, p. 557.
- 803	H. Kopp	1855	L. A., Bd. **93**, p. 129.
- 803	W. Spring	1875	Bull. Brux. (2), Bd. **39**.
- 803	E. Wiedemann	1877	W. A., Bd. **3**, p. 237.
- 803	F. de Jussieu	1879	Beibl., p. 783.
- 806	Le Chatelier	1886	B. s. c., Bd. **45**, p. 482.
- 806	Matthiessen	1864	Fortschr. d. Phys., Bd. **20**, p. 15.
- 806	C. L. Weber	1886	W. A., Bd. **27**, p. 145.
- 806	Matthiessen	1860	P. A., Bd. **109**, p. 526.
- 806	Mathiessen	1863	P. A., Bd. **118**, p. 431.
- 806	Hennig	1886	W. A., Bd. **27**, p. 356.
- 806	Wrightson	1879	J. of the Iron Steel Inst., Bd. **2**.
- 807	Millar	1881	P. R. S. E., Bd. **11**, p. 549.
- 807	Nies u. Winkelmann	1881	W. A., Bd. **13**, p. 43.
- 807	Nies u. Winkelmann	1883	W. A., Bd. **18**, p. 364.
- 807	E. Wiedemann	1883	W. A., Bd. **20**, p. 228.
- 807	Vicentini und Omodei	1887	Atti Ac. Torino, Bd. **23**.
- 807	Vicentini u. Omodei	1887	Atti Ac. Roma, p. 235, 294, 321.
- 807	C. Fromme	1884	W. A., Bd. **22**, p. 371.
- 808	Hennig	1886	W. A., Bd. **27**, p. 368.
- 808	Brinell	1886	D. J., Bd. **261**, p. 341.
- 808	Barus u. Strouhal	1886	S. J. (3), Bd. **31**, p. 439 u. Bd. **32**, p. 181, 276.
- 809	Osmond	1885	C. R., Bd. **100**, p. 1228.
- 809	v. Mayrhöfer	1862	Polyt. C. Bl., p. 44.
- 809	F. Kohlrausch	1887	Sitzb. d. Würzb. phys. med. Ges.
- 809	Sydney Marsden	1881	P. R. E., Bd. **11**, p. 368.
- 809	Osmond	1886	C. R., Bd. **103**, p. 743, 1135.
- 809	H. Tomlinson	1888	C. N., Bd. **56**, p. 238.
- 810	Newall	1887	P. M. (5), Bd. **24**, p. 435.
- 811	Ledeboer	1888	C. R., Bd. **106**, p. 129.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 811	Barett	1887	The scientif. Proc. roy. soc. Dublin (N.S.), Bd. **5**, p. 360.
- 811	W. Siemens	1888	Elektrotechn. Zeitschr., Bd. **9**, p. 177.
- 811	Daubrée	1875	C. R., Bd. **80**, p. 526.
- 811	Becquerel	1851	A. C. P., Bd. **33**, p. 110.
- 811	Pisati u. Saporito-Ricca		Cim. (3), Bd. **1**, p. 35.
- 811	Wertheim	1844	A. C. P. (3), Bd. **12**, p. 440.
- 811	Baudrimont	1850	A. C. P., Bd. **30**, p. 304.
- 812	Walrand	1882	M. (3), Bd. **2**, p. 300.
- 812	Tomlinson	1887	P. M. (5), Bd. **23**, p. 245.
- 812	Bauschinger	1887	D. J., Bd. **266**, p. 216.
- 812	H. Rose	1858	P. A., Bd. **103**, p. 311.
- 812	O. Popp	1870	Z. f. Chem. (2), Bd. **6**, **13**, p. 305.
- 813	Lan	1882	C. R., Bd. **94**, p. 952.
- 814	Clémendot	1882	C. R., Bd. **94**, p. 703.
- 814	Poillon	1884	L. Nat., p. 326.
- 814	Spezia	1886	Atti Ac. Torino, Bd. **21**.
- 814	Fairbairn	1854	Athenaeum, p. 1207.
- 815	Fairbairn	1847	Athenaeum, p. 743.
- 815	Favre	1862	Not. sur les travaux sc. Paris.
- 815	Möller	1862	P. A., Bd. **117**, p. 386.
- 815	Braun	1886	M. B., Bd. **2**, p. 192.
- 816	Cailletet	1888	C. R., Bd. **106**, p. 333.
- 818	Jannettaz	1879	B. s. m., Bd. **2**, p. 191.
- 819	Marshall, Smith u. Osmond	1882	Proc. Edinb. Soc., Bd. **2**, p. 626, 809.
- 819	Amagat	1887	C. R., Bd. **104**, p. 1159.
- 819	Nichols und Wheeler	1881	P. M. (5), Bd. **2**, p. 113.
- 819	Foussereau	1887	C. R., Bd. **104**, p. 1161.
- 819	Fink	1885	W. A., Bd. **26**, p. 514.
- 819	Amagat	1887	C. R., Bd. **105**, p. 1120.
- 820	Mousson	1858	P. A., Bd. **105**, p. 161.
- 820	Bunsen	1850	P. A., Bd. **81**, p. 502.
- 820	W. Thomson	1850	P. M. (3), Bd. **36**, p. 123.
- 820	Batelli		Atti Ist. Veneto (6), Bd. **3**.
- 820	Amagat	1887	C. R., Bd. **105**, p. 165.
- 820	Goossens		Arch. Néerl., Bd. **20**, p. 449.
- 821	Poynting	1881	P. M. (5), Bd. **12**, p. 32.
- 821	Peddie	1884	P. R. S. E., Bd. **13**, p. 155.
- 822	W. Thomson	1859	P. R. S., Bd. **9**, p. 141.
- 822	Faraday	1860	P. R. S., Bd. **10**, p. 440.
- 822	Forbes	1858	P. M. (4), Bd. **16**, p. 544.
- 822	J. Thomson	1862	P. R. S., Bd. **11**, p. 473.
- 823	Hagenbach	1880	Verh. nat. Ges. Basel, Bd. **1**.
- 823	Hagenbach	1880	Arch. de Gen. (2), Bd. **4**, p. 384.
- 824	Silow	1875	P. A., Bd. **156**, p. 389.
- 824	Silow	1876	P. A., Bd. **158**, p. 306.
- 824	Hopkinson	1881	P. T., Bd. **2**, p. 385.
- 824	Hopkinson	1878	P. T., Bd. **2**, p. 17.
- 824	Gordon	1879	P. T., Bd. **2**, p. 417.
- 824	Quincke	1883	W. A., Bd. **19**, p. 707.
- 824	Quincke	1886	W. A., Bd. **28**, p. 529.
- 824	Weber	1883	W. A., Bd. **19**, p. 728.
- 824	Palaz	1886	Inaug.-Diss. Zürich.
- 824	Tomaszewski	1888	W. A., Bd. **33**, p. 33.
- 824	E. Cohn u. Arons	1888	W. A., Bd. **33**, p. 13.
- 825	Pfeiffer	1885	W. A., Bd. **26**, p. 237.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. I.	p. 826	Quincke	1886	W. A., Bd. **28**, p. 549.
	- 827	Faraday	1839	P. A., Bd. **48**, p. 453.
	- 827	Bleekrode	1879	W. A., Bd. **6**, p. 241.
	- 829	Gladstone und Tribe	1878	P. R. S., Bd. **26**, p. 2.
	- 829	Bartoli	1885	l'Orosi, Bd. **8**, p. 1.
	- 830	Quincke	1886	W. A., Bd. **28**, p. 549.
	- 830	Quincke	1864	P. A., Bd. **113**, p. 583.
	- 831	Weyl	1876	du Bois u. Reichert's Arch., p. 713.
	- 831	Reitlinger und Kraus	1883	W. B. (2), Bd. **46**, p. 376.
	- 831	v. Helmholtz	1879	W. A., Bd. **7**, p. 351.
	- 833	E. de Bois-Reymond	1860	B. B., p. 885.
	- 833	Kerr	1879	P. M. (5), Bd. **8**, p. 85, 229.
	- 834	Blondlot	1888	C. R., Bd. **106**, p. 347.
	- 835	Th. W. Engelmann	1887	Z. I., Bd. **7**, p. 333.
	- 837	Faraday	1833	5. u. 7. Reihe d. Experimentalunters.
	- 837	Obach	1868	P. A., Ergbd. **7**, p. 280.
	- 838	Hittorf	1879	W. A., Bd. **7**, p. 627.
	- 839	Warburg	1884	Verh. nat. Ges. Freib., Bd. **8**.
	- 840	Daniel u. Miller	1845	P. A., Bd. **64**, p. 39.
	- 840	Pouillet	1845	P. A., Bd. **65**, p. 474.
	- 841	Pagliani	1887	Atti Ist. Veneto (6), Bd. **5**.
	- 841	Gray	1886	P. M. (5), Bd. **22**, p. 389.
	- 841	J. W. Langley	1888	Z. p. C., Bd. **2**, p. 83.
	- 843	Hittorf	1859	P. A., Bd. **106**, p. 525.
	- 843	Grotrian	1883	P. A., Bd. **18**, p. 177.
	- 843	Moser	1878	W. A., Bd. **3**, p. 216.
	- 844	Stolba		Ch. Centralbl. (3), Bd. **5**, p. 130.
	- 847	F. Kohlrausch	1885	W. A., Bd. **26**, p. 212.
	- 847	Schidlowsky	1877	J. d. phys. Ges. St. Petersb., Bd. **9** p. 50.
	- 848	Andrews	1884	P. R. S. E.
	- 848	Mills	1877	P. R. S., Bd. **26**, p. 504.
	- 849	Vogel	1862	P. A., Bd. **117**, p. 316.
	- 849	H. Rose	1857	P. A., Bd. **101**, p. 320.
	- 851	E. Bequerel	1851	A. C. P. (3), Bd. **32**, p. 176.
	- 851	Lermontoff	1877	J. r. G., Bd. **9**, p. 7.
	- 852	Lallemand	1870	C. R., Bd. **70**, p. 182.
	- 852	Schulze	1885	J. p. C., Bd. **32**, p. 390.
	- 852	Foussereau	1886	C. R., Bd. **103**, p. 248.
Bd. II.	- 1	Mach u. Wentzel	1885	W. B., Bd **92**, II, p. 225.
	- 1	Mach u. Salcher	1887	W. A., Bd. **32**, p. 227.
	- 5	Jawein u. Lamansky		
	- 5	Guglielmo und Musina	1877	Revista scientifico-industriale.
	- 5	Andrews	1886	P. R. S., Bd **40**, p. 254.
	- 5	Bodaszewski	1881	C. C. (3), Bd. **12**, p. 209.
	- 5	Bodaszewski	1882	Cosmos, Bd. **7**, p. 177.
	- 6	v. Nägeli	1879	M. B., p. 389.
	- 6	Jamin	1856	C. R., Bd. **43**, p. 234.
	- 6	Louyet	1849	P. A., Bd. **78**, p. 287.
	- 6	Hagen	1849	P. A., Bd. **77**, p. 499.
	- 6	Bartoli	1884	A. L., Bd. **8**, p. 337.

Textseite			Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p.	6	Feddersen	1873	P. A., Bd. **148**, p. 302.
	-	7	C. Neumann	1872	V. d. sächs. Ges. d. W., p. 49.
	-	7	Schildlowsky	1886	J. r. G. (6), Bd. **18**, p. 182.
	-	7	Tyndall	1870	Proc. Roy. Inst., Bd. **6**, p. 3.
	-	8	Frankland	1877	P. R. S., Bd. **25**, p. 542.
	-	9	Lodge u. Clark		N., Bd. **28**, p. 297, u. Bd. **29**, p. 417, 610.
	-	11	Böttger	1879	Polyt. Notizbl., Bd. **34**, p. 303.
	-	12	Grove	1847	P. T.
	-	12	Deville	1857	C. R., Bd. **45**.
	-	12	Deville	1867	L., p. 20.
	-	13	Salet	1868	C. R., Bd. **67**, p. 488.
	-	13	Playfair und Wanklyn	1862	L. A., Bd. **122**, p. 249.
	-	13	R. Müller	1862	L. A., Bd. **122**, p. 15.
	-	13	Deville u. Troost	1867	C. R., Bd. **64**, p. 237.
	-	13	Naumann	1878	C. B., Bd. **11**, p. 2045.
	-	13	Guldberg und Waage	1879	J. p. C. (2), Bd. **19**, p. 69.
	-	13	E. L. Natanson	1885	W. A., Bd. **24**, p. 454 u. Bd. **27**, p. 206.
	-	14	Deville	1866	C. R., Bd. **62**, p. 1157.
	-	14	Troost	1884	C. R., Bd. **98**, p. 807.
	-	14	Würtz	1865	L. A., Bd. **135**, p. 315.
	-	14	Würtz	1866	L. A., Bd. **140**, p. 171.
	-	14	Wanklyn und Robinson	1863	L. A., Bd. **127**, p. 110.
	-	14	D. T. Day	1886	American chem. Journ., Bd. **8**, p. 153.
	-	14	Wislicenus	1875	C. B., Bd. **8**, p. 446.
	-	15	Carius	1871	C. B., Bd. **4**, p. 828.
	-	15	Troost	1882	C. R., Bd. **95**, p. 30.
	-	15	Fr. Meier und Crafts	1880	C. B., p. 851.
	-	15	Fr. Meier und Crafts	1881	C. B., p. 356.
	-	15	V. Meyer	1880	C. B., Bd. **13**, p. 394.
	-	15	V. Meyer u. Züblin	1880	C. B., Bd. **12**, p. 405.
	-	15	V. Meyer	1879	C. B., Bd. **12**, p. 1428.
	-	15	Crafts	1880	C. R., Bd. **98**, p. 183.
	-	17	Lockyer	1873	C. B., Bd. **3**, p. 1555.
	-	17	Bunsen	1867	P. A., Bd. **131**, p. 161.
	-	18	Giese	1882	W. A., Bd. **17**, p. 236, 519.
	-	18	Wurster	1886	C. B., Bd. **19**, p. 3195, 3208.
	-	18	L. T. Wright	1881	Nat., Bd. **23**, p. 527; Bd. **24**, p. 30.
	-	19	Mallard u. Le Chatelier	1881	C. R., Bd. **93**, p. 962 u. 1014.
	-	19	Bertholet und Vieille	1884	C. R., Bd. **98**, p. 852, 770, 852.
	-	19	Fr. Siemens	1887	Beibl., Bd. **9**, p. 226.
	-	19	Davy	1816	A. C. B., Bd. **1**, p. 136.
	-	19	Davy	1817	A. C. P., Bd. **4**, p. 260, 337.
	-	19	Mallard u. Le Chatelier	1883	A. M. (8), Bd. **4**, p. 276.
	-	19	Mallard u. Le Chatelier	1881	C. R., Bd. **93**, p. 145.
	-	19	Mallard u. Le Chatelier	1882	C. R., Bd. **95**, p. 599.
	-	19	Mallard u. Le Chatelier	1882	A. M. (8), Bd. **4**, p. 276.

Textseite			Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p.	19	Bunsen	1886	P. A., Bd. **131**, p. 161.
	-	19	Berthelot und Vieille	1881	C. R., Bd. **93**, p. 18.
	-	26	Threfall	1885	Proc.Cambridge.Phil.Soc.,Bd.**5**,p.309.
	-	26	Threfall	1886	P. M. (5), Bd. **21**, p. 165.
	-	26	Mallard u. Le Chatelier	1882	C. R., Bd. **95**, p. 1352.
	-	27	Berthelot und Vieille	1882	C. R., Bd. **94**, p. 101.
	-	28	Berthelot und Vieille	1882	C. R., Bd. **94**, p. 822.
	-	28	Berthelot und Vieille	1882	C. R., Bd. **95**, p. 151.
	-	28	v. Oettingen u. v. Gernet	1888	W. A., Bd. **34**, p. 586.
	-	28	Vieille	1882	C. R., Bd. **95**, p. 1280.
	-	28	Vieille	1883	C. R., Bd. **96**, p. 116.
	-	28	Berthelot	1883	C. R., Bd. **96**, p. 672, 1186.
	-	29	Dixon	1884	Rep. Brit. Assoc. Montreal, p. 688.
	-	29	Berthelot und Vieille	1884	C.R.,Bd.**98**,p.545,601,646,705,770,852.
	-	29	A. v. Oettingen u. A. v. Gernet	1888	W. A., Bd. **34**, p. 586.
	-	29	Bunsen	1867	P. A., Bd. **131**, p. 161.
	-	29	Bunsen	1853	L. A., Bd. **85**, p. 137.
	-	29	E. v. Meyer	1874	J. p. C., Bd. **10**, p. 273 u. Bd. **18**, p. 290.
	-	29	Horstmann	1876	Verh. d. nat. med. Ver. Heidelberg (auch 1877 u. 1878).
	-	29	Bötsch	1878	L. A., Bd. **21**, p. 207.
	-	29	Dixon	1880	Rep. Brit. Assoc. Swansea, p. 503.
	-	29	Dixon	1880	C. N., Bd. **46**, p. 151, 181.
	-	30	Molnár	1885	Ungar. math.-naturw. Ber., Bd. **2**, p. 419.
	-	30	Berthelot	1882	C. R., Bd. **95**, p. 955.
	-	31	Houton de Labillardière	1817	A. C. P. (2), Bd. **6**, p. 304.
	-	31	Dumas	1826	A. C. P. (2), Bd. **31**, p. 119, 124.
	-	31	Rose	1832	P. A., Bd. **24**, p. 127, 158.
	-	31	Davy	1817	P. T., Bd. **49**.
	-	31	van t'Hoff	1884	Dyn. chim., p. 62.
	-	31	Hannay u. Hogarth	1880	C. N., Bd. **41**, p. 103.
	-	32	Hannay u. Hogarth	1880	P. R. S., Bd. **30**, p. 178.
	-	32	Hannay	1880	P. R. S., Bd. **30**, p. 484.
	-	32	Ramsay	1880	P. R. S., Bd. **30**, p. 323.
	-	32	Tschijewski	1884	Arch. de Gen. (3), Bd. **12**, p. 120.
	-	32	R. v. Helmholtz	1886	W. A., Bd. **27**, p. 508.
	-	32	Ramsay u. Young	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 243.
	-	33	Naumann	1871	L. A., Bd. **160**, p. 12, 16.
	-	33	van t'Hoff	1884	Dyn. chim., p. 38.
	-	33	Pebal	1862	L. A., Bd. **123**, p. 199.
	-	34	Böttinger	1878	C. B., Bd. **12**, p. 2004.
	-	35	Ogier	1879	C. R., Bd. **89**, p. 705.
	-	35	Ogier	1880	J. P., Bd. **9**, p. 386.
	-	35	Sidney Skinner	1887	P. R. S., Bd. **42**, p. 283.
	-	35	Isambert	1883	C. R., Bd. **96**, p. 643.
	-	35	Isambert	1881	C. R., Bd. **92**, p. 919.
	-	35	Isambert	1882	C. R., Bd. **94**, p. 958.
	-	35	Isambert	1883	A. C. P. (5), Bd. **28**, p. 332.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 36	Erckmann	1885	C. B., Bd. **18**, p. 1154.
	- 36	Mitscherlich	1833	P. A., Bd. **29**, p. 227.
	- 36	Gladstone	1849	P. M. (3), Bd. **35**, p. 345.
	- 36	A. Naumann	1876	C. B., Bd. **9**, p. 822.
	- 36	v. Wroblewski	1882	C. R., Bd. **94**, p. 212.
	- 36	Cailletet und Bordet	1882	C. R., Bd. **95**, p. 58.
	- 37	Roozeboom	1884	Beibl., Bd. **4**, p. 548.
	- 38	Troost u. Hautefeuille	1868	C. R., Bd. **67**, p. 1195.
	- 38	Troost u. Hautefeuille	1868	C. R., Bd. **67**, p. 735, 795.
	- 38	Hofmann	1869	C. B., Bd. **2**, p. 156.
	- 39	Naumann	1872	C. B., Bd. **5**, p. 646.
	- 39	Böttger	1870	C. C., p. 609.
	- 39	Jüptner v. Jonstorff	1877	C. C., p. 221.
	- 40	Demarçay	1882	C. R., Bd. **95**, p. 183.
	- 42	Engel	1883	C. R., Bd. **96**, p. 497, 1314.
	- 44	Debray	1867	
	- 44	Isambert	1867	C. R., Bd. **64**, p. 1259.
	- 44	Horstmann	1876	C. B., Bd. **9**, p. 1.
	- 44	Isambert	1880	C. R., Bd. **91**, p. 768.
	- 47	Echols	1881	C. N., Bd. **44**, p. 189.
	- 47	Le Chatelier		B. s. c., Bd. **48**, p. 342.
	- 48	Deville u. Debray	1878	C. R., Bd. **87**, p. 441.
	- 48	Isambert	1878	C. R., Bd. **86**, p. 332.
	- 48	Gautier	1876	C. R., Bd. **83**, p. 275.
	- 48	de Mondésir	1887	C. R., Bd. **104**, p. 1102.
	- 48	Berthelot und André	1886	C. R., Bd. **103**, p. 665.
	- 49	Brenken	1875	C. B., Bd. **8**, p. 488.
	- 49	Melikoff	1875	C. B., Bd. **8**, p. 493.
	- 49	Debray u. Joannis	1884	C. R., Bd. **99**, p. 583.
	- 49	Debray	1868	C. R., Bd. **66**, p. 194.
	- 49	G. Wiedemann	1874	P. A., Jubelbd., p. 474.
	- 49	Precht u. Kraut	1875	L. A., Bd. **178**, p. 129.
	- 49	A. Naumann	1874	C. B., Bd. **7**, p. 1573.
	- 49	Pareau	1877	W. A., Bd. **1**, p. 39.
	- 49	Müller-Erzbach	1884	C. B., Bd. **17**, p. 1417.
	- 50	Schmidt	1847	L. A., Bd. **61**, p. 307.
	- 52	Faraday	1834	P. A., Bd. **33**, p. 168.
	- 52	Blasius	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 221.
	- 52	Pape	1865	P. A., Bd. **124**, p. 329; Bd. **125**, p. 513.
	- 52	Pape	1868	P. A., Bd. **133**, p. 364; Bd. **135**, p. 1.
	- 56	F. E. Neumann	1833	P. A., Bd. **27**, p. 240.
	- 56	Weiss	1877	Z. g. G., Bd. **29**, p. 211.
	- 56	Talbot	1834	P. M. (3), Bd. **4**, p. 112.
	- 56	Talbot	1834	P. A., Bd. **31**, p. 591.
	- 56	Frankenheim	1835	Cohäsionslehre, p. 326.
	- 56	Hammerschmidt		Tscherm. min. Mitth., Bd. **5**, p. 284.
	- 58	Horstmann	1872	L. A., Suppl.-Bd. **8**, p. 125.
	- 58	Pfaundler	1871	C. B., Bd. **4**, p. 773.
	- 58	Frowein	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 1.
	- 58	Müller-Erzbach	1887	W. A., Bd. **31**, p. 75.
	- 58	R. Schulze	1887	W. A., Bd. **31**, p. 205.
	- 59	Papacino d'Antonio	1865	Examen de la poudre, p. 208.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 59	Hearder u. Bianchi	1862	C. R., Bd. **55**, p. 97.
	- 59	Heeren	1866	D. J., Bd. **180**, p. 287.
	- 59	Karolyi	1863	P. A., Bd. **118**, p. 544.
	- 59	Berthelot und Abel	1870	A. C. P., Bd. **21**, p. 188.
	- 60	Daubrée		Experimentalgeologie, p. 497.
	- 60	Bunsen	1867	P. A., Bd. **131**, p. 168.
	- 60	Bunsen und Schischkoff	1854	P. A., Bd. **92**, p. 321.
	- 60	Noble u. Abel	1875	P. T., Bd. **165**, p. 49.
	- 61	Sarrau u. Vieille	1882	C. R., Bd. **95**, p. 26.
	- 61	Sarrau u. Vieille	1886	C. R., Bd. **102**, 1054.
	- 62	Rodmann	1848	D. J., Bd. **107**, p. 21.
	- 62	De Montluisant u. de Reffye	1872	C. R., Bd. **74**, p. 834.
	- 62	Abel	1870	A. C. P. (4), Bd. **21**, p. 98.
	- 64	Berthelot, Sébert u. Vieille	1885	C. R., Bd. **100**, p. 314.
	- 65	Sarrau u. Vieille	1887	C. R., Bd. **105**, p. 1222.
	- 65	Berthelot und Vieille	1881	C. R., Bd. **92**, p. 1074.
	- 66	R. Engel	1885	B. s. c., Bd. **44**, p. 426.
	- 66	Brerton	1885	C. N., Bd, **51**, p. 150.
	- 66	H. Sainte-Claire Deville und H. Debray	1882	C. R., Bd. **94**, p. 1557.
	- 67	G. Rose	1873	P. A., Bd. **148**, p. 497.
	- 67	Morren	1870	C. R., Bd. **70**, p. 992.
	- 70	Deville	1855	A. C. P. (3), Bd. **43**, p. 477.
	- 70	Troost u. Hautefeuille	1871	C. R., Bd. **73**, p. 443 u. 563.
	- 71	Ditte		Ann. de l'école norm. (2), Bd. **1**, p. 293.
	- 71	Daubrée	1849	A. M. (4), Bd. **16**, p. 29.
	- 72	Seelheim	1879	C. B., Bd. **12**, p. 2066.
	- 72	Edison	1879	Nat., Bd. **20**, p. 545.
	- 72	Berliner	1888	W. A., Bd. **33**, p. 289.
	- 72	Hannay	1881	C. N., Bd. **44**, p. 3.
	- 72	Blondlot	1886	C. R., Bd. **102**, p. 210.
	- 73	Colson	1881	C. R., Bd. **93**, p. 1074
	- 73	Violle	1882	C. R., Bd. **94**, p. 28.
	- 73	Sydney Marsden	1880	P. R. S. E.; Bd. **10**, p. 712.
	- 73	Pernolet	1882	C. R., Bd. **94**, p. 99.
	- 73	Colson	1881	C. R., Bd. **93**, p. 1074.
	- 73	Fourquignon	1884	C. R., Bd. **99**, p. 237.
	- 74	v. Kerpely	1877	D. J., Bd. **226**, p. 394.
	- 74	Leplay u. Laurent	1846	C. R., Bd. **22**, p. 784.
	- 74	Zantedeschi	1848	Racc. fis. chim., Bd. **3**, p. 349.
	- 75	Merget	1872	A. C. P. (4), Bd. **25**, p. 121.
	- 75	Ihmori	1886	W. A., Bd. **28**, p. 81.
	- 76	Berthelot	1882	C. R., Bd. **94**, p. 1377.
	- 76	Edison	1879	Nat., Bd. **20**, p. 545.
	- 77	Lippmann	1881	J. P., Bd. **10**, p. 202.
	- 77	F. Kohlrausch	1885	W. A., Bd. **26**, p. 221.
	- 77	K. R. Koch	1879	W. A., Bd. **8**, p. 92.
	- 77	Krouchkoff	1882	C. R., Bd. **45**, p. 188.
	- 77	Troost u. Hautefeuille	1874	A. C. P. (5), Bd. **2**, p. 273.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. II. p. 77	Tschirikow	1883	Sc. Americ., Bd. **48**, p. 84.
- 78	Cargill G. Knott	1887	The Journ. of the College of sc., Japan, Bd. **1**, p. 328.
- 78	Poggendorff	1869	P. A., Bd. **136**, p. 483.
- 78	Coquillon	1877	C. R., Bd. **84**, p. 1503.
- 80	Gore	1855	P. M. (4), Bd **9**, p. 73.
- 80	Gore	1858	P. M. (4), Bd. **16**, p. 441.
- 80	Dumas	1880	C. R., Bd. **90**, p. 1027.
- 80	Schröder	1841	P. A., Bd. **54**, p. 57.
- 80	Fuess	1885	Z. I., Bd. **9**, p. 274.
- 81	O. Knopf	1885	Z. I., Bd. **5**, p. 432.
- 82	Deville	1864	C. R., Bd. **59**, p. 102.
- 82	Cailletet	1864	C. R., Bd. **58**, p. 1057.
- 82	Hannay	1881	C. N., Bd. **44**, p. 3.
- 82	Troost	1884	C. R., Bd. **98**, p. 1427.
- 83	Crova	1864	M., Bd. **5**, p. 210.
- 83	Root	1876	P. A., Bd. **159**, p. 416.
- 83	Brame	1881	M., Bd. **56**, p. 118.
- 83	Morozzo		J. P., Bd. **23**, p. 368; Bd. **58**, p. 380.
- 83	Rouppe und Norden	1800	A. P., Bd. **34**.
- 83	Saussure	1814	G. A., Bd. **47**, p. 113.
- 84	Smith	1863	L. A., Suppl.-Bd. **2**, p. 262.
- 84	Hunter	1863	P. M. (4), Bd. **25**, p. 364.
- 84	Hunter	1865	P. M. (4), Bd. **29**, p. 116.
- 84	Hunter	1865	J. c. S. (2), Bd. **3**, p. 285.
- 84	Hunter	1867	J. c. S. (2), Bd. **5**, p. 160.
- 84	Hunter	1868	J. c. S. (2), Bd. **6**, p. 186.
- 84	Hunter	1870	J. c. S. (2), Bd. **8**, p. 73.
- 84	Hunter	1871	J. c. S. (2), Bd. **9**, p. 769.
- 84	Hunter	1872	J. c. S. (2), Bd. **10**, p. 649.
- 84	Blumtritt	1867	J. p. C., Bd. **98**, p. 418.
- 86	Chappuis	1861	W. A., Bd. **12**, p. 161.
- 84	Joulin	1881	A. C. P. (5), Bd. **12**, p. 398.
- 84	Kayser	1881	W. A., Bd. **12**, p. 526.
- 84	Favre	1854	C. R., Bd. **39**, p. 729.
- 84	Joulin	1880	C. R., Bd. **90**, p. 741.
- 84	Charles J. Baker	1887	J. c. S., Bd. **51**, p. 249.
- 86	Mulder u. van der Meulen	1883	Beibl., Bd. **7**, p. 180.
- 86	Konowalow	1885	C. B., Bd. **18**, p. 2808.
- 86	Magnus	1884	Dyn. chim., p. 50.
- 87	van t'Hoff	1825	P. A., Bd. **3**, p. 81.
- 98	Biewend	1842	P. A., Bd. **56**, p. 164.
- 101	Landsberg	1864	P. A., Bd. **121**, p. 283.
- 103	Warburg und v. Babo	1877	W. A., Bd. **2**, p. 406.
- 105	Elster u. Geitel	1887	W. A., Bd. **32**, p. 74.
- 105	Faraday	1843	P. A., Bd. **60**, p. 330.
- 105	Hoppe	1885	Deutsche meteorolog. Z., p. 1 u. 100.
- 105	Sohncke	1886	W. A., Bd. **28**, p. 550.
- 107	Degen	1836	P. A., Bd. **38**, p. 449.
- 108	Krouchkoll	1884	J. P. (2), Bd. **3**, p. 139.
- 109	Waller	1846	P. M., Bd. **28**, p. 94.
- 109	Mohr	1856	L. A., Bd. **100**, p. 53.
- 110	Isambert	1870	C. R., Bd. **70**, p. 456.
- 110	Quincke	1858	P. A., Bd. **108**, p. 326.
- 110	O. Schumann	1886	W. A., Bd. **27**, p. 91.
- 111	Kirchhoff	1858	P. A., Bd. **103**, p. 194.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 112	Oerstedt	1806	Gehlen's J., Bd. **1**, p. 27.
	- 112	Schröder	1869	P. A., Bd. **137**, p. 76.
	- 115	Van der Mensbrugghe	1872	P. A., Bd. **146**, p. 623.
	- 115	O. Loew	1887	C. B., Bd. **20**, p. 144.
	- 116	Berthelot	1876	C. B., Bd. **9**, p. 730.
	- 116	Gattermann	1888	C. B., Bd. **21**, p. 757.
	- 117	Schröder	1869	P. A., Bd. **137**, p. 76.
	- 118	Kundt	1874	P. A., Bd. **153**, p. 1.
	- 119	F. Kohlrausch	1885	W. A., Bd. **26**, p. 211.
	- 119	v. Helmholtz	1880	P. R. S. E., p. 202.
	- 119	v. Helmholtz	1880	W. A., Bd. **11**, p. 737.
	- 120	Henry	1800	G. Ann., Bd. **6**, p. 370.
	- 120	Gerboin	1801	G. Ann., Bd. **11**, p. 340.
	- 120	Hellwig	1809	G. Ann., Bd. **32**, p. 289.
	- 120	Quincke	1870	P. A., Bd. **139**, p. 70.
	- 120	Quincke	1874	P. A., Bd. **153**, p. 192.
	- 120	Paalzow	1858	P. A., Bd. **104**, p. 419.
	- 120	Guyard	1883	C. R., Bd. **97**, p. 526.
	- 120	E. Becquerel	1851	A. C. P. (3), Bd. **32**, p. 176.
	- 120	Nichols und Franklin	1887	A. J. (3), Bd. **34**, p. 419.
	- 122	John J. Hood	1884	P. M. (5), Bd. **17**, p. 352.
	- 122	Zulkowsky	1872	C. B., Bd. **5**, p. 759.
	- 123	Hempel	1882	C. B., Bd. **15**, p. 912.
	- 123	Warburg und v. Babo	1882	Verh. nat. Ges. Freib., Bd. **8**, p. 1.
	- 123	F. Exner	1875	P. A., Bd. **155**, p. 321 u. 443.
	- 124	Louyet	1849	P. A., Bd. **78**, p. 287.
	- 124	Matteucci	1863	C. R., Bd. **57**, p. 251.
	- 125	Nichols und Wheeler	1881	P. M. (5), Bd. **11**, p. 113.
	- 125	Ångström	1888	W. A., Bd. **33**, p. 223.
	- 125	Isambert	1887	C. R., Bd. **105**, p. 378.
	- 126	Hannay	1880	C. N., Bd. **41**, p. 106.
	- 127	Warburg	1868	P. A., Bd. **135**, Bd. 114.
	- 127	Schönbein	1839	P. A., Bd. **47**, p. 563.
	- 128	Troost u. Hautefeuille	1874	A. C. P. (5), Bd. **2**, p. 273.
	- 128	Hautefeuille u. Percey	1884	C. R., Bd. **98**, p. 1378.
	- 129	G. Rose	1848	P. A., Bd. **73**, p. 1.
	- 129	Troost u. Hautefeuille	1876	A. C. P. (5), Bd. **7**, p. 155.
	- 129	Cailletet	1865	C. R., Bd. **61**, p. 850.
	- 129	Brüstlein	1883	Soc. de l'industrie minérale.
	- 129	Fr. C. G. Müller		Z. d. Ver. d. Ing., Bd. **23**, p. 493.
	- 130	Möller	1862	P. A., Bd. **117**, p. 386.
	- 131	Hautefeuille	1880	C. R., Bd. **90**, p. 744.
	- 131	Hannay	1881	C. N., Bd. **44**, p. 3.
	- 132	Gaspar	1886	Ungar. math.-nat. Ber., Bd. **3**, p. 250.
	- 132	Berthelot	1877	C. R., Bd. **85**, p. 1219.
	- 133	Cailletet	1869	C. R., Bd. **68**, p. 395.
	- 134	Voigt	1800	Neuestes Magazin, Bd. **2**, p. 555.
	- 134	Gassiot	1854	Rep. Brit. Assoc., Bd. **2**, p. 39.
	- 134	Simon	1802	G. A., Bd. **10**, p. 297.
	- 134	Wilkinson und Sylvester	1806	G. A., Bd. **23**, p. 269.
	- 134	J. W. Clark	1885	P. M. (5), Bd. **20**, p. 435.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 136	Michaelis und Schifferdecker	1873	C. B., Bd. **6**, p. 993.
	- 137	Isambert und Roozeboom	1885	Rec. trav. Pays-Bas, Bd. **4**, p. 335.
	- 137	Roozeboom	1885	Rec. trav. Pays-Bas, Bd. **4**, p. 102, 108, 331.
	- 137	Berthelot	1878	A. C. P. (5), Bd. **14**, p. 369.
	- 137	Roozeboom	1885	Rec. trav. Pays-Bas, Bd. **4**, p. 361.
	- 138	Isambert	1878	C. R., Bd. **86**, p. 481.
	- 140	Velten	1884	W. A., Bd. **21**, p. 31.
	- 141	Gernez	1874	A. C. P. (5), Bd. **4**, p. 335.
	- 142	Stefan	1873	R., Bd. **9**, p. 405.
	- 142	Stefan	1873	W. B., Bd. **68**, p. 416.
	- 142	Winkelmann	1886	W. A., Bd. **27**, p. 479.
	- 142	Gernez	1876	A. C. P. (5), Bd. **8**, p. 1113.
	- 143	Müller-Erzbach	1884	C. B., Bd. **17**, p. 1420.
	- 143	Müller-Erzbach	1887	W. A., Bd. **31**, p. 1040.
	- 144	Main	1877	C. N., Bd. **35**, p. 59.
	- 150	Warburg	1886	W. A., Bd. **28**, p. 394.
	- 150	R. v. Helmholtz	1886	W. A., Bd. **27**, p. 522.
	- 150	Warburg	1885	Tagebl. d. Naturf.-Vers., p. 358.
	- 150	Duhem	1886	C. R., Bd. **102**, p. 1548.
	- 151	Koláček	1886	W. A., Bd. **29**, p. 350.
	- 151	Gay-Lusasc	1812	A. C., Bd. **82**, p. 174.
	- 151	Rudberg	1837	P. A., Bd. **40**, p. 49.
	- 151	Marcet	1842	P. A., Bd. **57**, p. 218.
	- 151	Bostok		Ann. of phil., Bd. **25**, p. 196.
	- 151	Magnus	1844	P. A., Bd. **61**, p. 248.
	- 151	Donny	1867	P. A., Bd. **67**, p. 562.
	- 151	Dufour	1861	Arch. sc. ph. nat., Bd. **12**, p. 210.
	- 151	Dufour	1864	Arch. sc. ph. nat., Bd. **21**, p. 201.
	- 151	Dufour	1865	P. A., Bd. **124**, p. 295.
	- 151	Grove	1863	J. c. S. (2), Bd. **1**, p. 263.
	- 151	Gernez	1866	C. R., Bd. **63**, p. 883.
	- 151	Gernez	1867	C. R., Bd. **64**, p. 606.
	- 151	Tomlinson	1867	P. M. (4), Bd. **34**, p. 136, 229.
	- 151	Louyet	1848	Bull. Brux., p. 349.
	- 151	Krebs	1874	P. A., Suppl.-Bd. **6**, p. 170.
	- 152	Dufour	1861	C. R., Bd. **52**, p. 186; Bd. **53**, p. 841.
	- 152	Chadbourne		S. J. (2), Bd. **34**, p. 130.
	- 153	Gernez	1875	C. R., Bd. **86**, p. 549.
	- 153	Gernez	1875	Ann. de l'école norm. (2), Bd. **4**, p. 311.
	- 153	Gernez	1875	A. C. P. (5), Bd. **4**, p. 35.
	- 153	Gernez	1875	C. R., Bd. **86**, p. 472.
	- 153	Gernez	1876	A. C. P. (5), Bd. **7**, p. 113.
	- 153	Gernez	1876	C. R., Bd. **83**, p. 883.
	- 153	Gernez	1878	C. R., Bd. **80**, p. 44.
	- 153	Dufour	1863	A. C. P. (3), Bd. **68**, p. 370.
	- 154	Frankenheim	1836	P. A., Bd. **39**, p. 382.
	- 157	Berger	1863	P. A., Bd. **118**, p. 456.
	- 159	Waller	1847	P. T., Bd. **1**, p. 23.
	- 159	George Dines	1880	Z. d. österr. Ges. Meteorolog., Bd. **15**, p. 375.
	- 159	Assmann	1885	Meteorolog. Z., Bd. **2**, p. 41.
	- 159	Soret	1885	Arch. sc. phys. nat. (3), Bd. **14**, p. 575.
	- 159	Plateau	1872	P. A., Bd. **145**, p. 154.
	- 160	Bravais	1848	P. A., Ergbd. **2**, p. 73.
	- 160	Bravais	1848	P. A., Ergbd. **2**, p. 562.
	- 162	Plateau	1864	P. A., Bd. **121**, p. 653.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. II. p. 162	Clausius	1849	P. A., Bd. **76**, p. 64.
- 162	Reuben Phillips	1853	P. M. (4), Bd. **5**, p. 28.
- 163	Brücke	1863	P. M., Bd. **26**, p. 541.
- 163	Brücke	1853	P. A., Bd. **88**, p. 363.
- 164	Clausius	1853	P. A., Bd. **88**, p. 556.
- 165	Lommel	1868	P. A., Bd. **135**, p. 109.
- 165	Warburg	1886	W. A., Bd. **28**, p. 399.
- 165	Berger	1863	P. A., Bd. **118**, p. 456.
- 166	Coulier	1875	J. d. pharm. chim. (4), Bd. **22**, p. 165.
- 166	R. v. Helmholtz	1887	W. A., Bd. **32**, p. 3.
- 166	Aitken	1880	P. R. S. E.
- 167	Kiessling	1884	G. N., p. 226.
- 167	Assmann	1885	Meteorolog. Z., Bd. **2**, p. 41.
- 167	R. v. Helmholtz	1887	W. A., Bd. **32**, p. 8.
- 169	R. v. Helmholtz	1886	W. A., Bd. **27**, p. 508.
- 169	Riess	1846	P. A., Bd. **67**, p. 354.
- 169	Haidinger	1852	W. B., Bd. **8**, p. 246.
- 170	Herwig	1852	P. A., Bd. **137**, p. 592.
- 171	Moser	1842	P. A., Bd. **56**, p. 177.
- 173	Bontemps	1847	D. J., Bd. **106**, p. 358.
- 173	Waidele	1843	P. A., Bd. **59**, p. 261.
- 174	Quincke	1877	W. A., Bd. **2**, p. 289.
- 174	Daguerre	1839	C. R., Bd. **9**, p. 257.
- 175	Mitscherlich	1853	
- 175	Magnus	1853	P. A., Bd. **89**, p. 604.
- 175	Jamin u. Bertrand	1853	C. R., Bd. **36**, p. 994.
- 175	Magnus	1864	P. A., Bd. **121**, p. 174.
- 176	F. Weber	1872	C. C., p. 689.
- 176	Hannay	1882	P. M. (5), Bd **13**, p. 229.
- 176	Bottomley	1885	C. N., Bd. **51**, p. 85.
- 177	Bunsen	1883	W. A., Bd. **20**, p. 545.
- 177	Bunsen	1885	W. A., Bd. **24**, p. 342.
- 177	Bunsen	1886	W. A., Bd. **29**, p. 161.
- 177	Faraday	1830	P. T., p. 49.
- 177	Warburg und Ihmori	1886	W. A., Bd. **27**, p. 481.
- 180	Ihmori	1887	W. A., Bd. **31**, p. 1006.
- 181	Emmerling	1869	L. A., Bd. **74**, p. 274.
- 181	Faraday	1830	P. T., Bd. **1**, p. 48.
- 181	Pelouze	1856	C. R., Bd. **43**, p. 122.
- 181	Mylius	1886	W. A., Bd. **27**, p. 481.
- 182	Pawlewski	1882	C. B., Bd. **15**, p. 460.
- 182	Bunsen	1886	W. A., Bd. **29**, p. 161.
- 183	van Bemmelen	1878	C. B., Bd. **11**, p. 2030.
- 184	Müller-Erzbach	1885	Beibl., Bd. **9**, p. 699.
- 184	Erdmann	1860	J. p. C., Bd. **81**, p. 180.
- 184	Kuhlmann	1860	J. p. C., Bd. **81**, p. 238.
- 185	Daubrée	1867	C. R., Bd. **64**, p. 339.
- 185	Daubrée	1861	C. R., Bd. **52**, p. 123.
- 187	Bartoli	1884	l'Orosi, Bd. **7**.
- 187	Ditte		Exposé, p. 435.
- 187	Regnault		I., Bd. **26**, p. 751.
- 187	Kirchhoff	1858	P. A., Bd. **103**, p. 177.
- 187	James Thomson	1874	P. M. (4), Bd. **47**, p. 447.
- 187	W. Thomson	1851	T. R. S. E.
- 189	Aitken	1888	P. R. S. E., Bd. **14**, p. 121.
- 189	Assmann	1885	Meteorolog. Z., Bd. **41**.
- 189	Hertz	1882	W. A., Bd. **17**, p. 197.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. II. p. 189	Ramsay u. Young	1884	P. T., Bd. **2**, p. 461.
- 189	Ramsay u. Young	1886	J. c. S., p. 453.
- 190	W. Fischer	1886	W. A., Bd. **28**, p. 400.
- 190	R. v. Helmholtz	1886	Nat. Rundschau, Bd. **1**, p. 391.
- 190	Ramsay u. Young	1887	P. M. (5), Bd. **23**, p. 61.
- 190	Koláček	1886	W. A., Bd. **29**, p. 347.
- 190	W. Fischer	1886	W. A., Bd. **28**, p. 400.
- 191	V. v. Richter	1886	C. B., Bd. **19**, p. 1057.
- 192	Merz u. Weith	1873	C. B., Bd. **6**, p. 1519.
- 192	Troost u. Hautefeuille	1874	A. C. P. (5), Bd. **2**, p. 145.
- 192	Troost u. Hautefeuille	1874	C. R., Bd. **78**, p. 748.
- 193	Hittorf	1865	P. A., Bd. **126**, p. 193.
- 193	Troost u. Hautefeuille	1868	C. R., Bd. **67**, p. 1195.
- 193	Lemoine	1871	A. C. P. (4), Bd. **24**, p. 129.
- 193	Troost u. Hautefeuille	1873	C. R., Bd. **76**, p. 219, 1175.
- 193	Troost u. Hautefeuille	1874	A. C. P. (5), Bd. **2**, p. 153.
- 193	Engel	1883	C. R., Bd. **96**, p. 1314.
- 194	Brame	1853	C. R., Bd. **36**, p. 463.
- 195	Hall		Gehlen's J., Bd. **5**, p. 287.
- 195	Buchholz		Gehlen's J., Bd. **1**, p. 271.
- 195	Wichmann	1885	Min. u. petr. Mitth. (2), Bd. **7**, p. 256.
- 196	van t'Hoff und van Deventer	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 184.
- 196	Roozeboom	1885	Beibl., Bd. **9**, p. 495.
- 196	van t'Hoff und van Deventer	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 182.
- 197	Le Chatelier	1884	C. R., Bd. **99**, p. 1074.
- 197	Faraday	1822	A. C. P., Bd. **20**, p. 324.
- 197	Griffiths	1824	P. A., Bd. **2**, p. 227.
- 197	Wüllner	1856	P. A., Bd. **103**, p. 529.
- 197	Wüllner	1858	P. A., Bd. **105**, p. 85.
- 197	Wüllner	1860	P. A., Bd. **110**, p. 564.
- 197	Blagden	1788	
- 197	Rüdorff	1861	P. A., Bd. **114**, p. 63.
- 197	Rüdorff	1862	P. A., Bd. **116**, p. 55.
- 197	Rüdorff	1871	P. A., Bd. **145**, p. 599.
- 197	de Coppet	1871	A. C. P. (4), Bd. **23**, p. 366.
- 197	de Coppet	1872	A. C. P. (4), Bd. **25**, p. 502.
- 197	de Coppet	1872	A. C. P. (4), Bd. **26**, p. 98.
- 197	Guldberg	1870	C. R., Bd. **70**, p. 1349.
- 198	Raoult	1882	C. R., Bd. **94**, p. 1517.
- 198	Raoult	1882	C. R., Bd. **95**, p. 188.
- 198	Raoult	1882	C. R., Bd. **95**, p. 1030.
- 198	Koláček	1882	W. A., Bd. **15**, p. 38.
- 199	Kirchhoff	1858	P. A., Bd. **103**, p. 177.
- 199	Guthrie	1875	P. M. (4), Bd. **49**.
- 199	Guthrie	1876	P. M. (5), Bd. **1** u. **2**.
- 200	Konowalow	1884	W. A., Bd. **14**, p. 219.
- 200	Nichols und Wheeler	1881	P. M. (5), Bd. **11**, p. 113.
- 201	Amagat	1882	C. R., Bd. **94**, p. 847.
- 201	Ramsay u. Young	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 434.
- 208	Hovestadt	1886	C. C. (3), Bd. **17**, p. 365.
- 208	W. Thomson	1880	Nat., Bd. **23**, p. 87.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 209	Andrews	1871	P. A., Suppl.-Bd. **5**, p. 64.
	- 209	Andrews	1876	P. R. S., Bd. **24**, p. 455.
	* 209	Lalande	1768	J. des Savants.
	- 209	Emett	1817	P. M., Bd. **1**, p. 115.
	- 209	Frankenheim u. Sondhaus	1841	J. p. C., Bd. **23**, p. 401.
	- 209	Frankenheim	1847	P. A., Bd. **72**, p. 177.
	- 209	Brunner	1847	P. A., Bd. **70**, p. 481.
	- 209	Simon	1851	A. C. P. (3), Bd. **32**, p. 5.
	- 209	Wolf	1857	P. A., Bd. **102**, p. 583.
	- 209	Clark	1880	P. M., Bd. **10**, p. 145.
	- 209	Ramsay	1880	P. R. S., Bd. **30**, p. 323.
	- 210	Hannay	1880	P. R. S., Bd. **30**, p. 478, 484.
	- 210	Avenarius	1874	P. A., Bd. **151**, p. 306.
	- 210	Drion	1884	C. R., Bd. **98**, p. 950.
	- 210	Hannay	1880	P. R. S., Bd. **30**, p. 478.
	- 210	Ramsay u. Young	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 434.
	- 210	Ramsay u. Young	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 257.
	- 210	Bartoli	1886	A. L., Bd. **129**.
	- 211	Warburg und v. Babo	1882	Verh. d. nat. Ges. Freib., Bd. **8**, p. 1.
	- 212	Sang	1872	P. R. S. E., Bd. **8**, p. 87.
	- 212	Hawes	1881	S. J. (3), Bd. **21**, p. 203.
	- 212	Erhard und Stelzner	1878	T. m. p. M., p. 450.
	- 213	Ramsay	1880	P. R. S., Bd. **31**, p. 194.
	- 213	Kundt	1880	W. A., Bd. **12**, p. 538.
	- 214	Pirier	1885	Rep. Brit. Assoc. Aberdeen, p. 898.
	- 215	Andrews	1876	P. M. (5), Bd. **1**, p. 78.
	- 215	Andrews	1886	P. R. S., Bd. **40**, p. 254.
	- 215	Andrews	1887	P. R. S., Bd. **45**, p. 178.
	- 215	Cailletet	1880	C. R., Bd. **90**, p. 210.
	- 216	Kundt	1880	W. A., Bd. **12**, p. 538.
	- 216	Avenarius	1874	P. A., Bd. **151**, p. 303.
	- 216	v. Wroblewski	1882	C. R., Bd. **95**, p. 284.
	- 216	v. Wroblewski	1885	W. A., Bd. **26**, p. 144.
	- 217	Cailletet	1880	C. R., Bd. **90**, p. 210.
	- 219	Dewar	1880	P. R. S., Bd. **30**, p. 538.
	- 219	van der Waals	1880	K. Ak. Wetensch. Amsterdam.
	- 219	Ramsay	1880	P. R. S., Bd. **21**, p. 194.
	- 219	Cailletet und Hautefeuille	1881	C. R., Bd. **92**, p. 901.
	- 219	Strauss	1880	J. r. Ges., Bd. **12**, p. 202.
	- 219	Pawlewski	1882	C. B., Bd. **15**, p. 460.
	- 219	Hannay	1882	P. R. S., Bd. **33**, p. 294.
	- 219	Ansdell	1880	C. N., Bd. **41**, p. 75.
	- 219	Ansdell	1879	P. R. S., Bd. **29**, p. 209.
	- 219	Ansdell	1882	P. R. S., Bd. **34**, p. 113.
	- 219	Strauss	1882	J. r. G., Bd. **14**, p. 510.
	- 219	Nadejdine	1882	J. r. G., Bd. **14**, p. 157, 536.
	- 219	Nadejdine	1882	J. r. G., Bd. **15**, p. 25.
	- 219	Ramsay u. Young	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 258.
	- 219	van t'Hoff	1885	C. B., Bd. **18**, p. 2088.
	- 220	Sidney Skinner	1887	P. R. S., Bd. **42**, p. 283.
	- 221	Duter	1888	C. R., Bd. **106**, p. 836.
	- 221	Bartoli	1886	A. L. (4), Bd. **2**, p. 129.
	- 222	W. Thomson		Reprint of papers, p. 231.
	- 222	Blake	1883	W. A., Bd. **19**, p. 518.
	- 222	Luvini	1886	Rivista scient., p. 247.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 222	Hittorf	1879	W. A., Bd. **7**, p. 593.
	- 222	Munck af Rosenschöld	1834	P. A., Bd. **31**, p. 433 u. Bd. **33**, p. 362.
	- 222	Marangoni	1881	Riv. scient., p. 10.
	- 223	Giovanni Guglielmo	1887	Atti Acc. Torino, Bd. **22**, p. 5.
	- 223	Faraday	1839	P. A., Bd. **47**, p. 43.
	- 223	Maxwell	1873	A Treatise on Electricity and Magnetism, Bd. **1**, p. 49.
	- 223	Warburg	1872	P. A., Bd. **145**, p. 578.
	- 223	Nahrwold	1887	W. A., Bd. **31**, p. 448.
	- 223	Nahrwold	1888	W. A., Bd. **34**, p. 170.
	- 223	Hittorf	1874	P. A., Jubelbd., p. 596.
	- 223	Reuleaux	1876	P. A., Bd. **159**, p. 165.
	- 223	Ed. Becquerel	1853	A. C. P. (3), Bd. **39**, p. 355.
	- 224	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 227.
	- 224	Blondlot	1887	C. R., Bd. **104**, p. 283.
	- 224	Borgmann	1886	J. r. G., Bd. **7**, p. 18.
	- 225	Buchanan	1887	P. M. (5), Bd. **24**, p. 297.
	- 225	Braun	1878	W. A., Bd. **3**, p. 436.
	- 225	Preece	1885	P. R. S., Bd. **38**, p. 219.
	- 225	Nahrwold	1887	W. A., Bd. **31**, p. 448.
	- 225	Exner	1886	W. B., Bd. **93**, II, p. 222.
	- 225	Lecher	1887	W. B., Bd. **96**, II, p. 103.
	- 225	Hittorf	1883	W. A., Bd. **20**, p. 787.
	- 227	Cardani	1888	A. L. (4), Bd. **4** (1), p. 44.
	- 227	Narr	1888	W. A., Bd. **33**, p. 295.
	- 230	Holtz	1876	P. A., Ergbd. **8**, p. 168.
	- 230	Holtz	1880	R., 1880.
	- 230	v. Obermayer u. Pichler	1886	W. B., März.
	- 232	W. Thomson, Smith u. Ferguson	1860	P. M. (4), Bd. **20**, p. 316.
	- 232	Baille	1882	A. C. P. (5), Bd. **25**, p. 486.
	- 232	Macfarlane	1887	T. R. S. E., Bd. **28**, p. 633.
	- 232	Macfarlane	1882	P. R. S. E., p. 487.
	- 232	Macfarlane und Playfair	1877	P. R. S. E., p. 679.
	- 232	Chrystal	1882	P. R. S. E., p. 487.
	- 232	Crosse	1840	P. M., Bd. **17**, p. 215.
	- 232	Gassiot	1844	P. M., Bd. **25**, p. 290.
	- 232	Hittorf	1874	P. A., Jubelbd., p. 440.
	- 232	Warren de la Rue u. H. Müller	1875	C. R., Bd. **81**, p. 686.
	- 232	Warren de la Rue u. H. Müller	1875	C. R., Bd. **81**, p. 746.
	- 232	Warren de la Rue u. H. Müller	1876	P. A., Bd. **157**, p. 294.
	- 232	Warren de la Rue u. H. Müller	1876	P. R. S., Bd. **24**, p. 167.
	- 232	Warren de la Rue u. H. Müller	1877	P. T., Bd. **169** (1), p. 55.
	- 232	Foster u. Prysen	1884	C. N., Bd. **49**, p. 114.
	- 232	Warren de la Rue u. H. Müller	1884	P. R. S., Bd. **36**, p. 151.
	- 234	H. Hertz	1887	W. A., Bd. **31**, p. 421.
	- 234	Gassiot	1863	P. R. S., Bd. **12**, p. 329.
	- 235	H. Hertz	1883	W. A., Bd. **19**, p. 782.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 235	Hittorf	1883	W. A., Bd. **20**, p. 705.
	- 235	Hittorf	1884	W. A., Bd. **21**, p. 90.
	- 235	Hertz	1883	W. A., Bd. **19**, p. 797.
	- 237	H. Priestley	1769	P. T., Bd. **59**, p. 67.
	- 237	Foeppl	1888	W. A., Bd. **33**, p. 492.
	- 237	Gaugain	1855	C. R., Bd. **41**, p. 152.
	- 237	Biot	1816	Traité de phys., Bd. **2**, p. 256.
	- 237	Palmieri	1881	Rendic. Napol., Bd. **20**, p. 232.
	- 237	Matteucci	1850	A. C. P. (3), Bd. **28**, p. 389.
	- 238	Holtz	1880	P. A., Ergbd. **8**.
	- 238	Bichat	1887	A. P. C. (6), Bd. **12**, p. 64.
	- 238	Nahrwold	1887	W. A., Bd. **31**, p. 448.
	- 238	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 227.
	- 239	Macfarlane und Rintoul	1882	P. E. S., p. 567.
	- 239	Borgmann	1888	Lum. électr., Bd. **27**, p. 70, 126, 182.
	- 240	Bichat	1887	A. P. C. (6), Bd. **12**, p. 64.
	- 240	K. R. Koch	1888	W. A., Bd. **33**, p. 454.
	- 240	Guthrie	1873	P. M. (4), Bd. **46**, p. 257.
	- 240	Nahrwold	1878	W. A., Bd. **5**, p. 460.
	- 240	Guthrie	1873	P. M. (4), Bd. **46**, p. 257.
	- 240	Guthrie	1882	C. N., Bd. **45**, p. 116.
	- 240	Bickerton	1873	P. M. (4), Bd. **46**, p. 450.
	- 240	Nahrwold	1878	W. A., Bd. **5**, p. 460.
	- 240	Elster u. Geitel	1883	W. A., Bd. **19**, p. 588.
	- 240	Elster u. Geitel	1887	W. A., Bd. **31**, p. 109.
	- 243	Karsten	1842	P. A., Bd. **57**, p. 493.
	- 243	Rieß		Reibungselektricität, Bd. **2**, p. 224.
	- 244	Töpler	1868	P. A., Bd. **134**, p. 194.
	- 245	Hertz	1883	W. A., Bd. **19**, p. 85.
	- 246	Sinsteden	1855	P. A., Bd. **96**, p. 353.
	- 246	Lecher	1888	W. A., Bd. **33**, p. 609.
	- 247	Dewar	1882	C. N., Bd. **45**, p. 37.
	- 247	Dewar	1882	Beibl., Bd. **6**, p. 512.
	- 249	Hittorf	1883	W. A., Bd. **20**, p. 711.
	- 254	Cigna		Miscell. Taurinensia, Bd. **5**, p. 97.
	- 254	Rieß		Reibungselektricität, Bd. **2**, p. 154.
	- 254	Cavallo	1795	Treatise of Electr. Lond., Bd. **1**, p. 296.
	- 254	Tomlinson	1864	P. M. (4), Bd. **27**, p. 202.
	- 255	Bottomley	1880	Nat., Bd. **23**, p. 218.
	- 255	Spottiswoode	1878	P. R. S., Bd. **27**, p. 60.
	- 255	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 202.
	- 258	Goldstein	1876	B. B., p. 74.
	- 259	Warren de la Rue u. H. Müller	1878	P. T., Bd. **169** (2), p. 155.
	- 259	Warren de la Rue u. H. Müller	1879	P. T., Bd. **171** (1), p. 65.
	- 260	Goldstein	1876	B. B., p. 287.
	- 261	Varley	1871	P. R. S., Bd. **19**, p. 236.
	- 261	Lecher	1887	W. B., Bd. **2**, p. 992.
	- 262	Gassiot	1863	P. A., Bd. **119**, p. 131.
	- 262	Hittorf	1874	P. A., Jubelbd., p. 441.
	- 263	Warren de la Rue u. H. Müller	1879	P. T., Bd. **171**, p. 65.
	- 263	Stenger	1885	W. A., Bd. **25**, p. 47.
	- 263	Ritter	1801	G. A., Bd. **9**, p. 345.
	- 263	Neef	1845	P. A., Bd. **66**, p. 414.
	- 263	Matteucci	1849	A. C. P., Bd. **41**, p. 41.
	- 263	Hittorf	1874	P. A., Jubelbd., p. 600.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 264	Stenger	1885	W. A., Bd. **25**, p. 31.
	- 264	Bückmann	1881	Inaug.-Diss. Amsterdam.
	- 264	V. v. Lang	1885	W. A., Bd. **26**, p. 145.
	- 264	V. v. Lang	1887	W. B., Bd. **95**.
	- 264	Nebel	1886	R. P., Bd. **22**, p. 527.
	- 264	Fröhlich	1883	Elektrotechn. Z., Bd. **4**, p. 150.
	- 264	Peukert	1885	Z. f. Elektrotechn., Bd. **3**, p. 111.
	- 264	Edlund	1885	W. A., Bd. **26**, p. 518.
	- 264	Edlund	1867	P. A., Bd. **131**, p. 586.
	- 264	Edlund	1868	P. A., Bd. **133**, p. 353.
	- 264	Edlund	1868	P. A., Bd. **134**, p. 250, 337.
	- 264	Edlund	1870	P. A., Bd. **139**, p. 354.
	- 264	Arons	1887	W. A., Bd. **30**, p. 95.
	- 264	Luggin	1887	W. B., Bd. **96** (2), p. 759.
	- 265	Lecher	1888	W. A., Bd. **33**, p. 609.
	- 265	Edlund	1868	P. A., Bd. **134**, p. 250.
	- 265	Edlund	1867	P. A., Bd. **131**, p. 586.
	- 266	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 6.
	- 267	Homén	1885	W. A., Bd. **26**, p. 80.
	- 267	E. Wiedemann	1883	W. A., Bd. **20**, p. 756.
	- 267	Gassiot	1865	Rep. Brit. Assoc. (2), p. 15.
	- 270	Morgan	1785	P. T., Bd. **75**, p. 272.
	- 270	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 198.
	- 271	Worthington	1883	Nat., Bd. **27**, p. 434.
	- 271	Goldstein	1886	B. B., p. 691.
	- 273	W. Holtz	1880	W. A., Bd. **10**.
	- 274	W. Holtz	1876	B. B., p. 486.
	- 274	W. Holtz	1876	P. A., Ergbd. **8**, p. 168.
	- 274	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 9.
	- 274	Hertz	1883	W. A., Bd. **19**, p. 809.
	- 275	Goldstein	1876	B. B., p. 284.
	- 275	Goldstein	1879	B. B., p. 2.
	- 276	E. Wiedemann	1880	W. A., Bd. **9**, p. 157.
	- 276	Goldstein	1880	B. B., p. 87.
	- 276	E. Becquerel	1885	C. R., Bd. **101**, p. 205.
	- 276	Goldstein	1880	B. B., p. 112.
	- 276	Goldstein	1880	W. A., Bd. **12**, p. 107, 209.
	- 277	E. Wiedemann	1883	W. A., Bd. **20**, p. 775.
	- 277	E. Wiedemann	1880	W. A., Bd. **10**, p. 236.
	- 277	Goldstein	1881	W. A., Bd. **15**, p. 246.
	- 279	Warren de la Rue u. H. Müller	1877	C. R., Bd. **85**, p. 791.
	- 279	v. Obermeyer u. v. Pichler	1886	W. B., Bd. **2**.
	- 281	Beccaria		Elettricismo artificiale, p. 339.
	- 281	Belli	1838	Corso di fisica, Bd. **3**, p. 603.
	- 281	Holtz	1881	Mitth. d. nat. Ver. Neuvorpommern u. Rügen.
	- 282	G. Wiedemann u. Rühlmann	1872	P. A., Bd. **145**, p. 391.
	- 282	Reitlinger und Wächter	1880	W. B., Bd. **82**, II, p. 17.
	- 282	Reitlinger und Wächter	1881	W. A., Bd. **12**, p. 602.
	- 282	Gaugain	1855	C. R., Bd. **40**, p. 640.
	- 282	Rieß	1855	P. A., Bd. **96**, p. 177.
	- 282	Poggendorff	1867	B. B., p. 801.
	- 282	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 7.
	- 283	Bückmann	1881	Inaug.-Diss. Amsterdam.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 283	Goldstein	1886	B. B., p. 694.
	- 285	Crookes	1879	P. T., Bd. **2**, p. 162, 658.
	- 285	Cumington		Nat., Bd. **19**, p. 410.
	- 285	Faraday	1838	Exp. Res. Ser. **13**. § 1480.
	- 285	Gaugain	1866	A. C. P. (4), Bd. **8**, p. 108.
	- 285	Macfarlane	1879	P. R. S. E., p. 555.
	- 285	Belli	1838	Corso di fisica, Bd. **3**, p. 561.
	- 285	Warren de la Rue u. H. Müller	1877	C. R., Bd. **85**, p. 791.
	- 287	Töpler	1868	P. A., Bd. **134**, p. 194.
	- 287	Mach u. v. Weltrubsky	1878	W. B., Bd. **78**.
	- 287	Rieß	1869	P. A., Bd. **137**, p. 451.
	- 290	Hittorf	1874	P. A., Jubelbd., p. 602.
	- 291	Faraday	1838	P. A., Bd. **48**, p. 430.
	- 291	v. Waha	1880	Publ. de l'Inst. de Luxembourg.
	- 292	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 210.
	- 296	Gassiot	1863	P. A., Bd. **119**, p. 131.
	- 296	Edison	1884	La Lum. électr., Bd. **13**, p. 216.
	- 296	Puluj	1883	Z. f. Elektrotechn.
	- 297	Rieß	1856	P. A., Bd. **98**, p. 585.
	- 298	Seguin	1863	C. R., Bd. **57**, p. 166.
	- 298	Wright	1877	S. J., Jan. u. Sept.
	- 299	Kundt	1886	W. A., Bd. **26**, p. 59.
	- 299	Hittorf	1883	W. A., Bd. **20**, p. 797.
	- 302	Kundt	1862	P. A., Bd. **136**, p. 612.
	- 302	Ewald	1876	Soc. Phys. St. Pétersb., Bd. **23**.
	- 302	Karras	1870	P. A., Bd. **140**, p. 160.
	- 302	Röntgen	1874	P. A., Bd. **151**, p. 226.
	- 302	Schneebeli	1872	Arch. sc. phys. nat. (2), Bd. **46**, p. 269.
	- 302	Righi	1881	Mem. di Bologna (4), Bd. **2**, p. 555.
	- 302	Righi	1882	Mem. di Bologna (4), Bd. **3**, p. 461.
	- 302	v. Obermayer u. v. Pichler	1886	W. B., März.
	- 303	W. Holtz	1880	W. A., Bd. **11**, p. 513.
	- 303	Fernet	1864	C. R., Bd. **59**, p. 1006.
	- 303	J. Spiess	1887	W. A., Bd. **31**, p. 975.
	- 303	Holtz	1875	B. B., p. 561.
	- 305	Quet u. Seguin	1858	C. R., Bd. **47**, p. 964.
	- 305	Plücker	1859	P. A., Bd. **107**, p. 81.
	- 305	L. Weber	1880	R., Bd. **16**, p. 240.
	- 305	Salet	1873	A. C. P. (3). Bd. **28**, p. 1.
	- 305	Plücker	1858	P. A., Bd. **105**, p. 70.
	- 305	Gassiot	1859	P. T., p. 147.
	- 305	Edlund	1882	W. A., Bd. **15**, p. 514.
	- 305	Lommel	1870	P. A., Bd. **141**, p. 460.
	- 305	Herwig	1876	P. A., Bd. **159**, p. 489.
	- 305	Faraday		Exp. research., Bd. **3**, § 312.
	- 305	Faraday		Exp. research., Bd. **4**, § 455.
	- 305	Becquerel	1876	C. R., Bd. **82**, p. 353.
	- 305	Paalzow	1879	W. A., Bd. **7**, p. 130.
	- 305	Slouguinoff	1881	J. P., Bd. **10**, p. 419.
	- 306	Hittorf	1879	W. A., Bd. **7**, p. 574.
	- 306	Goldstein	1876	B. B., p. 281.
	- 306	Reitlinger und Kuhn	1870	P. A., Bd. **141**.
	- 307	Heim	1886	Z. f. Elektrotechn., p. 506.
	- 307	Holtz	1880	W. A., Bd. **11**, p. 514.

Textseite		Autor	Jahr	Publikation
Bd. II.	p. 308	Way und Gladstone	1860	P. M. (3), Bd. **20**, p. 249.
	- 308	Righi	1877	A. L. (3), Bd. **1**, p. 13.
	- 308	W. Holtz	1880	G. N., 17. Nov.
	- 308	W. Holtz	1880	R., Bd. **17**, p. 501.
	- 311	Righi	1881	Mem. Bologna (4), Bd. **2**, p. 555.
	- 311	Righi	1882	Mem. Bologna (4), Bd. **3**, p. 461.
	- 311	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 8.
	- 312	Fleming	1883	P. M. (5), Bd. **16**, p. 48.
	- 312	Fleming	1885	P. M. (5), Bd. **20**, p. 141.
	- 312	E. Wiedemann	1880	W. A., Bd. **10**, p. 238.
	- 312	E. Wiedemann	1881	W. A., Bd. **12**, p. 259.
	- 312	Righi	1881	Beibl., Bd. **5**, p. 901.
	- 313	Voller	1880	Verh. d. nat. Ver. Hamburg-Altona.
	- 313	Hertz	1883	W. A., Bd. **19**, p. 809.
	- 313	Hittorf	1883	W. A., Bd. **20**, p. 799.
	- 315	Warren de la Rue u. H. Müller	1883	P. R. S., Bd. **35**, p. 292.
	- 316	Goldstein	1876	B. B., Bd. **74**.
	- 317	Righi	1881	Mem. Bologna (4), Bd. **2**, p. 575.
	- 318	Hittorf	1869	P. A., Bd. **136**, p. 213.
	- 319	Goldstein	1876	B. B., p. 282.
	- 319	Goldstein	1886	B. B., p. 698.
	- 319	Lamprecht	1886	W. A., Bd. **29**, p. 580.
	- 320	Braun	1878	W. A., Bd. **3**, p. 436.
	- 320	Boltzmann	1887	W. A., Bd. **31**, p. 789.
	- 320	Hall	1880	P. M. (5), Bd. **9**, p. 225.
	- 322	Abria	1843	A. C. P. (3), Bd. **7**, p. 462.
	- 322	Grove	1852	P. T., Bd. **1**, p. 100.
	- 322	Quet	1852	C. R., Bd. **35**, p. 949.
	- 322	Faye	1861	C. R., Bd. **53**, p. 493.
	- 322	Schuster	1884	P. R. S., Bd. **37**, p. 317.
	- 322	H. Hertz	1883	W. A., Bd. **19**, p. 807.
	- 323	Warburg	1887	W. A., Bd. **31**, p. 593.
	- 324	Luggin	1887	W. B., Bd. **96**, II, p. 759.
	- 324	Faye	1860	C. R., Bd. **1**, p. 894, 960.
	- 324	Wesendonck	1887	W. A., Bd. **30**, p. 1.
	- 324	Hittorf	1883	W. A., Bd. **20**, p. 779.
	- 325	Herwig	1876	P. A., Bd. **159**, p. 565.
	- 325	Lecher	1888	W. B., Bd. **33**, p. 609.
	- 325	Charles Cross u Shepard	1886	Proc. Americ. Ac., p. 227.
	- 328	Politzin	1878	C. B., Bd. **10**, p. 1261.
	- 328	W. Siemens	1857	P. A., Bd. **102**, p. 120.
	- 330	F. Newall	1885	P. M. (5), Bd. **20**, p. 31.
	- 331	J. J. Thomson	1887	P. R. S., Bd. **42**, p. 343.
	- 331	Perrot	1858	C. R., Bd. **42**, p. 351.
	- 331	Perrot	1861	A. C. P., Bd. **61**, p. 161.
	- 331	Perrot	1861	Arch. sc. phys. nat., Bd. **11**, p. 232.
	- 311	Dehérain und Maquenne	1881	C. R., Bd. **93**, p. 895.
	- 332	Berthelot	1863	A. C. P. (3), Bd. **67**, p. 52.
	- 332	Berthelot	1863	A. C. P. (4), Bd. **19**, p. 156.
	- 332	Böttger	1863	J. p. C., Bd. **90**, p. 34.
	- 332	Quet	1858	C. R., Bd. **46**, p. 903.
	- 334	Wild	1866	P. A., Bd. **111**, p. 621.
	- 334	Radziszewski	1877	C. B., Bd. **10**, p. 70, 321.
	- 334	Radziszewski	1877	C. R., Bd. **84**, p. 305.
	- 334	Phipson	1877	C. R., Bd. **84**, p. 539.

Textseite	Autor	Jahr	Publikation
Bd. II. p. 334	Perkin	1882	C. N., Bd. **45**, p. 105.
- 334	H. C. Lewis	1885	Naturf., Bd. **18**, p. 65.
- 335	Rieß	1860	P. A., Bd. **110**, p. 523.
- 335	Warburg	1884	Arch. de Gen. (3), Bd. **12**, p. 504.
- 335	Bunsen und Roscoe	1857	P. A., Bd. **100**, p. 43.
- 335	Pringsheim	1887	W. A., Bd. **32**, p. 427.
- 336	Tyndall	1879	A. C. P. (4), Bd. **16**, p. 491.
- 336	Tyndall	1874	Fragmente aus d. Naturwissenschaften, Braunschweig, p. 282.
- 336	H. Hertz	1887	W. A., Bd. **31**, p. 998.
- 337	Cornu	1879	C. R., Bd. **88**, p. 1285.
- 337	E. Wiedemann u. Ebert	1887	Phys. med. Soc. zu Erlangen.
- 338	Hallwachs	1888	W. A., Bd. **33**, p. 301.
- 338	Hallwachs	1888	W. A., Bd. **34**, p. 731.
- 338	Narr	1888	W. A., Bd. **34**, p. 712.
- 338	Righi	1888	Rendic. Acc. Lincei, Bd. **6**, p. 185.
- 338	Righi	1888	P. M. (5), Bd **25**, p. 314.
- 338	Stoletow	1888	C. R., Bd. **106**, p. 1149.
- 338	Hittorf	1879	W. A., Bd. **7**, p. 614.
- 339	Arrhenius	1888	W. A., Bd. **33**, p. 638.
- 339	Schuster	1887	P. R. S., Bd. **42**, p. 371.

Untersuchungen des Verfassers.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd.I. p.51 u.54	Optischer Nachweis der Vertheilung elastischer Spannungen	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 388.
- 73	Spontane Formveränderung der Krystalle von Protocatechusäure	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 331.
- 74	— von Chinondihydroparadicarbonsäureester	1885	W. A., Bd. **25**, p. 175.
- 80	Spaltung	1888	Unveröffentl.
- 84 u.85	Durchstanzen und Abscheeren	1888	Unveröffentl.
- 88	Ritzen	1888	Unveröffentl.
- 119	Großes Krystallisationsmikroskop	1881	W. A., Bd. **13**, p. 506.
- 133	Vereinfachtes Krystallisationsmikroskop	1884	Z. I., Bd. **4**, p. 369.
- 138	Kleines Krystallisationsmikroskop	1886	Z. I., Bd. **6**, p. 325.
- 147	Projektions-Krystallisationsmikroskop	1886	Z. I., Bd. **6**, p. 332.
- 150	Mit Dampf heizbarer Objekttisch	1874	Unveröffentl.
- 151	Mikroskop mit Paraffinbad	1888	Unveröffentl.
- 153	Enantiotropie von Ammoniumnitrat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 106 u. 460.
- 161	— von Salpeter	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 108.
- 163	— von Silbernitrat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 110.
- 163	— von Silbernitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 11.
- 165	— von chlorsaurem Silber	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 383.
- 165	— von Jodsilber	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 120 u. 492.
- 172	— von Kaliumbichromat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 112.
- 176	— von Chinondihydroparadicarbonsäureester	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 3.
- 177	— von Aethylaminchlorhydrat	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 329.
- 177	— von Paraphenylendiamin	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 585.
- 178	— von Dreifachchlorkohlenstoff	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 585.
- 178	— von Vierfachbromkohlenstoff	1882	Unveröffentl.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 179	Enantiotropie von Kupfervitriol	1877	Z. K., Bd. 1, p. 112.
- 179	— von Eisenvitriol	1877	Z. K., Bd. 1, p. 113.
- 179	— von Schwefel	1877	Z. K., Bd. 1, p. 112.
- 194	Monotropie von Orthoquecksilberditolyl	1885	Z. K., Bd. 10, p. 6.
- 195	— von Schwefel	1877	Z. K., Bd. 1, p. 128.
- 198	— von β-Bibrompropionsäure	1877	Z. K., Bd. 1, p. 125.
- 198	— von Mononitrotetrabrombenzol	1877	Z. K., Bd. 1, p. 126.
- 199	— von Acetanilid	1885	Z. K., Bd. 10, p. 9.
- 199	— von α-Triphenylguanidin	1885	Z. K., Bd. 10, p. 10.
- 200	— von Isohydrobenzoinbiacetat	1877	Z. K., Bd. 1, p. 127.
- 201	— von Paranitrophenol	1877	Z. K., Bd. 1, p. 126.
- 201	— von Nitrometachlornitrobenzol	1877	Z. K., Bd. 1, p. 128.
- 202	— von Diphenylnaphtylmethan	1880	Z. K., Bd. 4, p. 612.
- 202	— von Pentamethylleukanilin	1880	Z. K., Bd. 4, p. 613.
- 202	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. 5, p. 472.
- 202	— von Styphninsäure	1881	Z. K., Bd. 6, p. 51.
- 203	— von Metadinitrobenzol	1881	Z. K., Bd. 6, p. 55.
- 203	— von Dinitrobrombenzol	1881	Z. K., Bd. 6, p. 55.
- 203	— von Resorcin	1881	Z. K., Bd. 6, p. 57.
- 203	— von Phtalsäure	1881	Z. K., Bd. 6, p. 59.
- 203	— von Nitroorthokresol	1883	Z. K., Bd. 8, p. 434.
- 204	— von Trinitrometakresol	1882	Z. K., Bd. 6, p. 580.
- 204	— von Hydrochinon	1877	Z. K., Bd. 1, p. 44.
- 205	— von Bibromfluoren	1877	Progr.*), p. 5.
- 206	— von Stilbendichlorid	1877	Progr., p. 4.
- 207	— von Phenylcrotonsäure	1887	Z. K., Bd. 12, p. 387.
- 207	— von Mandelsäure	1887	Z. K., Bd. 12, p. 386.
- 208	— von Zimmtsäure	1885	Z. K., Bd. 10, p. 329.
- 208	— von Cinnamenylacrylsäure	1887	Z. K., Bd. 12, p. 385.
- 208	— von Pseudochlorcarbostyril	1888	Unveröffentl.
- 209	— von Triphenylbismuthin	1888	Unveröffentl.
- 209	— von Dichlorhydrochinondicarbonsäureester	1889	Unveröffentl.
- 209	— von Quecksilberdiphenyl	1888	Unveröffentl.
- 210	— von Tribenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 7.
- 211	— von Benzylphenylnitrosamin	1885	Z. K., Bd. 10, p. 332.
- 212	— von Monojodchinolin	1887	Z. K., Bd. 12, p. 377.
- 212	— von Dioxychinonparadicarbonsäureester	1887	Z. p. C., Bd. 1, p. 49.
- 213	— von Limonentetrabromid	1887	Z. K., Bd. 12, p. 378.
- 213	— von Chlorzink	1877	Z. K., Bd. 1, p. 128.
- 214	— von Protocatechusäure	1885	Z. K., Bd. 10, p. 331.
- 225	Elektrolyse von krystallisirtem Jodsilber	1885	W. A., Bd. 24, p. 18.
- 244	Cohäsion des Wassers	1882	Z. I., Bd. 2, p. 79.
- 255	Mikroskopische Randwinkelmessung	1888	Unveröffentl.
- 270	Halbbegrenzte Tropfen	1887	Z. K., Bd. 12, p. 399.
- 273	Contaktbewegung	1877	Z. K., Bd. 1, p. 467.
- 274	Protoplasmabewegung	1885	Z. K., Bd. 10, p. 11.
- 279	Wirbelnde Tropfen	1885	Z. K., Bd. 10, p. 14.
- 287	Steighöhe in sehr engen Capillaren	1887	Z. K., Bd. 12, p. 404.
- 296	Hemimorphie von Pikrinsäure	1881	Z. K., Bd. 6, p. 64.
- 296	— von Metaphenylendiamin	1882	Z. K., Bd. 6, p. 587.
- 297	— von Nitroorthokresolsilbersalz	1883	Z. K., Bd. 8, p. 435.
- 297	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. 5, p. 472.
- 297	— von Metatoluylendiamin	1882	Z. K., Bd. 6, p. 583.
- 298	— von Resorcin	1881	Z. K., Bd. 6, p. 51.

*) Programm der Mittelschule in Mülhausen i/E.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 298	Hemimorphie v. Benzylphenylnitrosamin	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 332.
- 299	— von Dinitroparakresol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 49.
- 299	— von Styphninsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 51.
- 299	Wachsthumsgeschwindigkeit hemimorpher Krystalle	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 404.
- 303	Krystallhabitus von Phtalsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 59.
- 304	— von Toluylendiamin	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 583.
- 304	— von Nitroorthotuluidin	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 433.
- 304	— von Orthoquecksilberditolyl	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 6.
- 305	— von Dinitrobrombenzol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 55.
- 305	— von Amidoazobenzol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 581.
- 305	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 305	— von Chlornatrium	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 450.
- 306	Flächenwölbung bei α-Quecksilberdinaphtyl	1885	Z. K., Bd. **10**. p. 7.
- 307	— bei Amidoazobenzol	1882	Z. K. Bd. **6**, p. 581.
- 307	— bei Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 307	— bei Resorcin	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 58.
- 308	— bei Phtalophenon	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 62.
- 308	— bei wasserhaltiger Phtalsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 59.
- 308	— bei Carbostyril	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 385.
- 308	— bei Nitroorthokresolsilbersalz	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 435.
- 308	— bei Toluylendiamin	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 583.
- 309	— bei Tetramethyldiamidotriphenylmethan	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 609.
- 309	— bei Paraquecksilberditolyl	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 8.
- 311	Ergänzung von Krystallen	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 391.
- 318	Concentrationsstörung durch Krystallwachsthum	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 474.
- 327	Krystallskelette von Salmiak	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 457.
- 327	— von Ammoniumnitrat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 107.
- 328	— von salpetersaurem Baryt	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 458.
- 328	— von Chlorkalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 458.
- 328	— von Chlorsilber	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 458.
- 328	— von Phosphor	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 459.
- 329	— von Kupferchlorür	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 459.
- 329	— von Kupferchloridchlorammonium	1877	Z. K., Bd. **1**; p. 459.
- 329	— von Kampher	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 460.
- 329	— von Kali- und Natronsalpeter	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 460.
- 329	— von Jod	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 460.
- 330	— von rhomb. Kali- und Ammoniaksalpeter	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 461.
- 330	— von übermangansaurem Kali	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 461.
- 331	— von Ferridcyankalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 461.
- 331	— von chlorsaurem Kali	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 462.
- 331	— von Eisenvitriol	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 462.
- 331	— von Kupfervitriol	1877	Z. K., Bd. **1**. p. 462.
- 333	— von Jodoform	1885	W. A., Bd. **24**, p. 2.
- 333	Schematische Wachsthumsformen	1885	W. A., Bd. **24**, p. 2.
- 337	Diffusionsströmungslinien	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 477.
- 340	Wachsthum hemimorpher Krystalle	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 340	Wachsthum hemimorpher Krystalle	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 57.
- 341	Aenderung der Wachthumsrichtungen bei salpetersaurem Silber	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 461.
- 341	— bei Cäsiumchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 336.
- 341	— bei Chlorkalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 493.
- 341	— bei Thalliumchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 335.
- 342	— bei Salmiak	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 458.
- 344	Efflorescenz	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 488.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 349	Zurückschieben von Hindernissen durch wachsende Krystalle	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 488.
- 356	Einfluss der Contaktbewegung	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 2.
- 357	Trichiten von Styphninsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 51.
- 359	— von Chlorkalium	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 451.
- 359	Plötzliche Verdickung von Trichiten bei Amidoazobenzol	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 582.
- 360	— bei Dinitroparakresol	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 473.
- 360	— bei Metatoluylendiamin	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 583.
- 361	Theorie der Trichitenbildung	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 451.
- 364	Trichiten von doppeltäpfelsaurem Ammoniak	1888	Unveröffentl.
- 364	Trichiten von Mannit	1888	Unveröffentl.
- 366	Theorie der Krümmung der Trichiten	1885	W. A., Bd. **25**, p. 187.
- 374	Gekrümmte Trichiten von Isohydrobenzoinbiacetat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 479.
- 375	— von Chromchlorid	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 480.
- 375	— von Kalibichromat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 480.
- 375	— von Salpeter	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 481.
- 375	— von Schwefel	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 482.
- 376	— von Paraffin	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 482.
- 376	— von Carbostyril	1888	Unveröffentl.
- 376	— von Dinitroparakresolanilin	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 49.
- 376	— von Orthoquecksilberditolyl	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 6.
- 377	— von Amidoazobenzol	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 581.
- 377	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 277	— von Hydrochinon	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 44.
- 377	— von pikrinsaurem Kali	1882	Unveröffentl.
- 377	— von Zimmtsäure	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 329.
- 377	— von Chrysoidinchlorhydrat	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 48.
- 377	— von Dioxychinonparadicarbonsäureester	1888	Unveröffentl.
- 377	— von kohlensaurem Kalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 482.
- 377	— von Chlorbaryum	1888	Unveröffentl.
- 380	Aufreißen der Krystalle von Phtalophenon	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 62.
- 380	— von Isohydrobenzoinbiacetat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 483.
- 380	— von Kaliumbichromat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 480.
- 381	— von Tetramethylammoniumchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 338.
- 381	— von Dioxychinonparadicarbonsäureester	1888	Unveröffentl.
- 381	— von Resorcin	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 57.
- 382	— von Nitroorthotoluidinsulfat	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 436.
- 382	— von Phtalsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 59.
- 382	— von Tribenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 7.
- 382	— von Amidokresol	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 434.
- 382	— von Nitroorthotoluidin	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 433.
- 382	Verzweigung der Krystalle von Phtalsäureanhydrid	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 59.
- 383	— von Silbernitrat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 481.
- 383	— von Natronsalpeter	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 481.
- 383	— von Kupferchlorid	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 481.
- 383	— von Gyps	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 483.
- 383	— von Baryumnitrat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 482.
- 384	— von Kaliumpermanganat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 482.
- 385	Sphärokrystalle von Nitrometachlornitrobenzol	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 481.
- 385	— von Chlorzink	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 482.
- 385	— von Dinitroparakresol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 49.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 386	Sphärokrystalle von Gyps	1877	Z. K., Bd. **6**, p. 483.
- 386	— von chromsaurem Strontian	1882	Unveröffentl.
- 386	— von Chlorzink	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 482.
- 386	— von Isohydrobenzoinbiacetat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 483.
- 386	— von Chlorblei	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 483.
- 386	— von Bleisulfat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 483.
- 386	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 387	— von Amidoazobenzol	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 581.
- 387	— von pyroantimonsaurem Natrium	1882	Unveröffentl.
- 387	— von Mandelsäure	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 386.
- 387	— von Wachs	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 480.
- 388	— von Benzanisbenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 9.
- 388	Verzweigung von Krystallen beim Auftreffen auf Hindernisse	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 481.
- 392	Spannungen in regelmäßigen Krystallen	1877	Progr., p. 10.
- 400	Schichtkrystalle von Chlorsilber und Chlornatrium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 492.
- 400	— von Jod und Chlorkalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 490.
- 400	— von Cadmiumchlorid und Chlorzink	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 490.
- 400	— von schwefelsaurem Baryt	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 490.
- 400	— von Jod und Jodblei	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 490.
- 401	— von Tetramethylammoniumchlorid u. -jodid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 338.
- 401	— von rhombischem Ammoniumnitrat u. Salmiak	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 491.
- 401	— von Cäsiumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 336.
- 401	— von Salmiak und Cadmiumchlorid	1888	Unveröffentl.
- 402	— von Manganchlorid und Chlorkalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 490.
- 402	— von rhomboedr. Ammoniumnitrat und Salmiak	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 491.
- 402	— von regulärem Ammoniumnitrat und Salmiak	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 491.
- 402	— von Quecksilberchlorid u. Cadmiumchlorid	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 490.
- 402	— von Kalium- und Natriumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 13.
- 402	— von Hydroxylaminchlorhydrat und Salmiak	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 338.
- 402	— von Salmiak und Chlorcalcium	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 450.
- 402	— von Chromchlorid und Quecksilberchlorid	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 491.
- 402	— von Metadinitrobenzol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 55.
- 403	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 403	— von Benzanisbenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 9.
- 403	— von Kobaltchlorür	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 102.
- 403	— von Eisenchlorür	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 439.
- 403	— von Salpeter und Chlorkalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 491.
- 403	— von Terpentetrabromid (III)	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 378.
- 403	— von Binitroorthokresol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 63.
- 403	— von Nitroorthotoluidinsulfat	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 436.
- 404	— von Sulfoharnstoff	1888	Unveröffentl.
- 407	Zwillinge von Eisenchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 439.
- 408	— von Kobaltchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 443.
- 408	— von Kupferchloridchlorammonium	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 447.
- 408	— von Eisenchloridchlorammonium	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 438.
- 408	— von Dinitroparakresol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 49.
- 409	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 409	— von Phenylchinolin	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 1.
- 409	— von α-Quecksilberdinaphtyl	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 7.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 410	Zwillinge von Chlorbaryum	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 450.
- 411	— von Parachlorpseudochlorcarbostyril	1888	Unveröffentl.
- 415	Einfluss d. Viscosität auf Zwillingsbildung	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 486.
- 417	Orientirte Einschlüsse	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 490.
- 419	Niederschläge auf wachsenden Krystallen	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 492.
- 427	Mischkrystalle von Salmiak mit Eisenchlorid	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 438.
- 429	— von Salmiak mit Eisenchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 440.
- 429	— von Salmiak mit Manganchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 445.
- 430	— von Salmiak mit Nickelchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 446.
- 431	— von Salmiak mit Kobaltchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 447.
- 431	— von Kupferchloridchlorammonium mit Eisenchlorid	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 448.
- 431	— von Kupferchloridchlorammonium mit Kobaltchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 449.
- 431	— von Cäsiumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 336.
- 432	— von Thalliumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 335.
- 433	— von Lithiumchlorid und Eisenchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 326.
- 434	— von Salmiak mit Roseokobaltchlorid	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 389.
- 434	— von Ammoniumnitrat mit salpeters. Roseokobaltoxyd	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 389.
- 434	— von α-Naphtylaminsulfosaurem Natrium	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 379.
- 434	— von chlorsaurem und salpetersaurem Natron	1888	Unveröffentl.
- 455	Explosive Salmiakkrystalle	1885	W. A., Bd. **25**, p. 176.
- 462	Gleichgewicht bei Mischkrystallen von überchlor- u. übermangansaurem Kali	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 492.
- 463	— von Kalium- und Natriumsalpeter	1885	W. A., Bd. **24**, p. 13.
- 464	— von Natrium- und Ammoniumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 15.
- 464	— von Ammoniumnitrat und Salpeter	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 109.
- 464	— von Ammoniumnitrat und Salpeter	1885	W. A., Bd. **24**, p. 14.
- 465	— von Silbernitrat und Natronsalpeter	1885	W. A., Bd. **24**, p. 12.
- 466	— von chlorsaurem Silber und chlorsaurem Natrium	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 383.
- 466	— von chlorsaurem Silber und Kaliumchlorat	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 383.
- 466	— von Lithiumchlorid und Salmiak	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 325.
- 466	— von Lithiumchlorid, Eisenchlorid und Salmiak	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 327.
- 466	— von Succinylobernsteinsäureester und Chinondihydroparadicarbonsäureester	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 22.
- 473	— von Dioxychinonparadicarbonsäureester und Chinondihydroparadicarbonsäureester	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 53.
- 477	— von Dioxychinonparadicarbonsäureester u. Succinylobernsteinsäureester	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 55.
- 478	— von Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Dioxychinonparadicarbonsäureester	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 57.
- 480	— von Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 58.
- 480	— von Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Chinondihydroparadicarbonsäureester	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 59.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 483	Lösungshof	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 470.
- 493	Theorie der Ätzfigurenbildung	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 394.
- 494	Ätzung von Bromblei	1887	Z. K., Bd. **10**, p. 13.
- 503	Niederschläge von Kampher	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 460.
- 505	Tröpfchenniederschläge	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 460.
- 506	Künstliche Färbung von Krystallen	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 301.
- 508	Amorphe Niederschläge	1888	Unveröffentl.
- 509	Chemische Niederschläge	1888	Unveröffentl.
- 513	Chlorsilberniederschläge	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 453.
- 516	Löslichkeit als Bedingung der Krystallisation	1883	Z. K., Bd. **10**, p. 337.
- 516	Löslichkeit als Bedingung der Krystallisation	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 394.
- 517	Metallniederschläge	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 337.
- 519	Mitreißen gelöster Substanzen durch Niederschläge	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 339.
- 522	Niederschlagsmembranen	1888	Unveröffentl.
- 532	Elastische Nachwirkung bei Gallerten	1888	Unveröffentl.
- 535	Aufzehren bei Silbersulfat	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 475.
- 538	— bei Binitroorthokresol	1884	Z. K., Bd. **1**, p. 63.
- 538	— bei Chlorbaryum	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 450.
- 539	— bei Tetramethylammoniumchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 338.
- 539	— bei Kalisalpeter und Silbernitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 11.
- 541	— bei Kupferchlorid, Chlorammonium und Kobaltchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 449.
- 546	Aufquellen von Krystallen	1888	Unveröffentl.
- 598	Modifikationen von Phtalsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 59.
- 599	— von styphninsaurem Anilin	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 51.
- 599	— von Jodchinolinmethylchlorid	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 377.
- 599	— von α-Naphtylaminsulfos. Natrium	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 379.
- 599	— von chlorsaurem Silber	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 383.
- 599	— von Orthoquecksilberditotyl	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 6.
- 599	— von Carbostyril	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 385.
- 599	— von Benzylphenylnitrosamin	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 332.
- 599	— von Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 605	Molekülverbindungen	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 98.
- 612	Schichtbildung in Lösungen	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 615	Anomale Löslichkeit von Salmiak	1887	Z. K., Bd. **10**, p. 321.
- 615	— von Ammoniumnitrat	1888	Unveröffentl.
- 620	Krystallisationsgeschwindigkeit	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 583.
- 623	Große Krystallhöfe bei Chrysoidin	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 48.
- 623	— bei Chrysoidin	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 330.
- 623	— bei Styphninsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 51.
- 623	— bei Saffranin	1888	Unveröffentl.
- 623	— bei Bromanilsäure	1888	Unveröffentl.
- 626	Amorphes Eintrocknen von Lösungen	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 484.
- 626	Verschiedenheit der Wachsthumsgeschwindigkeit in fester und flüssiger Masse	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 9.
- 626	Verschiedenheit der Wachsthumsgeschwindigkeit in fester und flüssiger Masse	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 3.
- 632	Veränderung v. Brombleiniederschlägen	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 13.
- 632	— von Chlorbleiniederschlägen	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 339.
- 633	— von Niederschlägen von rhodizonsaurem Natrium	1888	Unveröffentl.
- 653	Constitution der Mischkrystalle von Salmiak und Cadmiumchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 328.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 658	Mischkrystalle von Tetramethyl- u. Tetraäthylammoniumjodid mit Chrysoidinchlorhydrat	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 333.
- 660	— von Thalliumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 335.
- 660	— von Kali- und Natronsalpeter	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 322.
- 661	Einfluss der Temperatur auf die Constitution von Mischkrystallen	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 20.
- 662	Umwandlung von Dichlorhydrochinondicarbonsäure	1888	Unveröffentl.
- 663	— von salzsaurem Monomethyldioxychinolin	1888	Unveröffentl.
- 663	— von Dinitroparakresol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 49.
- 663	— von salzsaurem Chrysoidin	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 330.
- 663	— von Eisenchlorür	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 102.
- 663	— von Manganchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 442.
- 663	— von Nickelchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 442.
- 663	— von Kobaltchlorür	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 102.
- 663	— von Kobaltchlorür	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 443.
- 663	— von Chlorbaryum	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 450.
- 663	— von Chlorstrontium	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 450.
- 669	— von Kupferchloridchlorammonium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 489.
- 670	— von Magnesiumplatincyanür	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 394.
- 670	— von Kupferchloridchlorkalium	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 102.
- 670	— von wasserhaltigem und wasserfreiem α-Naphtylaminsulfosaurem Natrium	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 379.
- 671	— von Lithiumchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 325.
- 671	— von Amidokresol	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 434.
- 671	— von Nitroorthotoluidinnitrat	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 435.
- 672	— von Nitroorthotoluidinsulfat	1883	Z. K., Bd. **8**, p. 436.
- 672	— von Styphninsäure	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 51.
- 672	— von Jodblei und Jodkalium	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 339.
- 682	— von Resorcin	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 57.
- 683	Analogie von Schmelzen und Lösen	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 113.
- 686	Dichtemaximum des Wassers	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 114.
- 688	Grüne Modifikation des Dichlorhydrochinondicarbonsäureäthers	1888	Unveröffentl.
- 694	Modifikationen von Stilbendichlorid	1877	Progr., p. 4.
- 694	— von Terpentetrabromid (III)	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 378.
- 700	— von Tribenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 7.
- 700	— von Benzanisbenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 9.
- 708	Entglasung von α-Triphenylguanidin	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 10.
- 708	— von Tetramethyldiamidotriphenylmethan	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 609.
- 709	— vonChinondihydroparadicarbonsäureester	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 3.
- 709	— von Selen	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 118.
- 714	— von Benzanisbenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 9.
- 715	— von Weinsäure	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 476.
- 715	— von c-Tribenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 7.
- 716	— von Diphenylnaphtylmethan	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 611.
- 725	— von arseniger Säure	1887	Unveröffentl.
- 726	— von Benzanisbenzhydroxylamin	1877	Progr., p. 9.
- 727	Aufzehren von Tröpfchen bei Triphenylmethan	1881	Z. K., Bd. **5**, p. 472.
- 727	— bei Trinitrometakresol	1882	Z. K., Bd. **6**, p. 580.
- 727	— beim Goldsalz des Ecgonins	1888	Unveröffentl.
- 727	— bei Parachlorchinolinbichromat	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 382.
- 728	— bei Dinitrobrombenzol	1881	Z. K., Bd. **6**, p. 55.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. I. p. 728	Aufzehren bei Resorcin	1884	Z. K., Bd. **6**, p. 57.
- 729	— bei Schwefel	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 474.
- 735	Globulitentheorie	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 463.
- 737	Schmelzpunkt von salpeters. Ammoniak	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 106.
- 744	Gemischte Schmelzflüsse von Chlorsilber und Jodsilber	1885	W. A., Bd. **24**, p. 1.
- 745	— von Chlorsilber und Chlorkalium	1885	W. A., Bd. **24**, p. 9.
- 746	— von Bromsilber und Bromkalium	1885	W. A., Bd. **24**, p. 10.
- 746	— von Silbernitrat mit Chlor-, Brom- u. Jodsilber	1885	W. A., Bd. **24**, p. 11.
- 746	— von Kaliumnitrat und Bleinitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 15.
- 746	— von Natriumnitrat und Bleinitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 15.
- 746	— von Kaliumnitrat und Baryumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 16.
- 747	— von Natriumnitrat und Baryumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 16.
- 747	— von Silbernitrat und Baryumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 16.
- 747	— von Ammoniumnitrat u. Baryumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 16.
- 747	— von Nitro- und Dinitroorthokresol	1885	W. A., Bd. **24**, p. 17.
- 747	— von Ortho- u. Paraquecksilberditolyl	1885	W. A., Bd. **24**, p. 17.
- 747	— von Dinitrobrombenzol u. Azobenzol	1885	W. A., Bd. **24**, p. 17.
- 747	— von Thymol, Dinitrobrombenzol und Azobenzol	1885	W. A., Bd. **24**, p. 17.
- 753	— von Bromsilber und Jodsilber	1885	W. A., Bd. **24**, p. 17.
- 754	— von Chlorsilber und Bromsilber	1885	W. A., Bd. **24**, p. 8.
- 754	— von Silbernitrat und Natriumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 9.
- 754	— von Silbernitrat u. Ammoniumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 12.
- 754	— von Kaliumnitrat und Natriumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 13.
- 754	— von Chlor-, Brom- und Jodblei	1885	W. A., Bd. **24**, p. 13.
- 755	— von Chinondihydroparadicarbonsäureester u. Succinylobernsteinsäureester	1885	W. A., Bd. **24**, p. 16.
- 755	— von Jodsilber und Jodkalium	1887	Z. p. C., Bd. **1**, p. 26.
- 756	— von Silbernitrat und Kaliumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 10.
- 788	Umwandlung der Mischkrystalle von Bromsilber und Jodsilber	1885	W. A., Bd. **24**, p. 11.
- 789	— von Kali- und Natronsalpeter	1885	W. A., Bd. **24**, p. 8.
- 790	— von Kaliumnitrat u. Ammoniumnitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 13.
- 790	— von Natronsalpeter und Silbernitrat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 14.
- 790	— von Silberchlorat und Kalium- oder Natriumchlorat	1885	W. A., Bd. **24**, p. 12.
- 790	— von Chinondihydroparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester	1882	Z. K., Bd. **12**, p. 383.
- 791	— der Ammoniumhaloidsalze	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 341.
- 793	— von Lithiumchlorid und Salmiak	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 321.
- 793	— von Chlorammonium, Lithiumchlorid und Eisenchlorid	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 325.
- 793	— von α- u. β-naphtylaminsulfosaurem Natrium	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 327.
- 816	Änderung der Löslichkeit durch Druck	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 379.
- 825	Convektive Leitung	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 401.
- 825	Convektive Leitung	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 469.
- 834	Mikroskopische Elektrolyse	1884	W. A., Bd. **22**, p. 306, 332.
- 837	Apparat für Elektrolyse mit hoher Spannung	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 477.
- 845	Elektrolytisches Krystallwachsthum	1880	W. A., Bd. **11**, p. 696.
- 845	Elektrolytisches Krystallwachsthum	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 454.
- 846	Elektrolyse von geschmolzenem Jodsilber	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 469.
- 850	Disruptive Entladungen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 20.
- 850	Disruptive Entladungen	1884	W. A., Bd. **22**, p. 307.

Textseite	Gegenstand der Untersuchung	Jahr	Publikation
Bd. II. p. 6	Brown's Bewegung in Gasen	1885	Z. K., Bd. **10**, p. 334.
- 87	Entzündung von Grubengas-Luftgemischen durch glühende Drähte	1886	Hauptber.*)
- 144	Apparate zur Bestimmung der Dampftension	1882	Z. I., Bd. **2**, p. 77.
- 188	Dampftension beim Schmelzpunkt	1877	Z. K., Bd. **1**, p. 123.
- 189	Dampftension beim Schmelzpunkt	1880	Z. K., Bd. **4**, p. 613.
- 203	Apparat zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung	1887	Z. K., Bd. **12**, p. 408.
- 205	Universalmikroskopstativ	1887	Unveröffentl.
- 221	Convektive Entladung in Cholesterylbenzoat	1888	Unveröffentl.
- 227	Abhängigkeit der convektiven Entladung von der Temperatur	1884	W. A., Bd. **24**, p. 325.
- 229	Abhängigkeit der convektiven Entladung von der Temperatur	1884	W. A., Bd. **24**, p. 334.
- 229	Nachweis der Existenz convektiver Entladung in Gasen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 333.
- 229	Geschwindigkeit des elektrischen Windes	1884	W. A., Bd. **24**, p. 336.
- 231	Entladungspotentialgefälle	1880	W. A., Bd. **11**, p. 686.
- 332	Wirkungskreis der Entladungeu	1884	W. A., Bd. **24**, p. 333.
- 237	Intermittirende Natur der Entladungen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 343.
- 241	Theorie der Entladungen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 330.
- 244	Ausbleiben d. Entladung in neuen Gefäßen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 341.
- 245	Sekundäre Lichterscheinungen	1880	W. A., Bd. **11**, p. 700.
- 249	Variabler Widerstand von Flüssigkeitssäulen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 304.
- 250	Funkenmikrometer f. sehr kleine Funken	1884	W. A., Bd. **24**, p. 308.
- 251	Einfluss vorgeschalteter kleiner Funken	1880	W. A., Bd. **11**, p. 696.
- 251	Einfluss vorgeschalteter kleiner Funken	1884	W. A., Bd. **24**, p. 319.
- 253	Die Entladungsarten	1880	W. A., Bd. **11**, p. 703.
- 254	Die Vacuumflasche	1884	W. A., Bd. **24**, p. 308.
- 255	Entladung in Glasgefäßen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 310.
- 257	Farbe der Entladung	1884	W. A., Bd. **24**, p. 316.
- 260	Theorie der dunklen Stellen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 335, 337, 340.
- 265	Einfluss der Gasdichte	1884	W. A., Bd. **24**, p. 316.
- 268	Einfluss der Form des Gefäßes	1884	W. A., Bd. **24**, p. 321.
- 277	Einfluss der Form der Elektroden	1884	W. A., Bd. **24**, p. 320.
- 288	Einfluss der Elektrodendistanz	1884	W. A., Bd. **24**, p. 319.
- 289	Mikroskopischer Entladungsapparat	1880	W. A., Bd. **11**, p. 690.
- 291	Zurückdrängen des positiven Lichtes	1880	W. A., Bd. **11**, p. 693.
- 293	Unsichtbare Hindernisse	1884	W. A., Bd. **24**, p. 318.
- 295	Entladung bei sehr geringen Elektrodendistanzen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 319.
- 298	Metalldampfbüschel	1880	W. A., Bd. **11**, p. 700.
- 301	Einfluss der Elektrodensubstanz	1884	W. A., Bd. **24**, p. 326.
- 309	Elektrische Schatten	1880	W. A., Bd. **11**, p. 689.
- 316	Einfluss elektrischer Körper	1884	W. A., Bd. **24**, p. 323.
- 317	— magnetischer Körper	1884	W. A., Bd. **24**, p. 323.
- 320	— der Natur des Gases	1884	W. A., Bd. **24**. p. 325.
- 324	— der Temperatur	1884	W. A., Bd. **24**, p. 325.
- 325	— von Luftströmungen	1884	W. A., Bd. **24**, p. 326.
- 326	Verzerrung von Kundt's Staubfigur	1884	W. A., Bd. **24**, p. 336.
- 327	Chemische Wirkung der Entladung	1882	Z. I., Bd. **2**, p. 77.
- 335	Entzündung von Grubengasgemischen durch elektrische Funken	1886	Hauptber.*)

*) Hauptbericht der preuss. Schlagwettercommission III, 192; Berlin, Ernst und Korn 1886.

Sachregister.

(Die mit * bezeichneten Seitenzahlen beziehen sich auf den 2. Band.)

A.

Abplattung, elastische von Krystallkugeln 43.
Abscheeren 84, 85.
Absorption von Gasen durch feste Körper *74; des Lichtes 37.
Absorptionsspektrum *545.
Abzeichnen mikroskopischer Objekte 25.
Acetanilid, Dimorphie 199.
Acetate, Dissociation *138.
Acetparatoluidid, Polymorphie 589.
Acetyltoluidin, Polymorphie 588.
Additionen 603.
Adhäsion *98; in Röhren, des Quecksilbers 243, 245; der Schwefelsäure 243; des Wassers 244.
Adsorption, Abhängigkeit von der Temperatur *176; chemische *83; von Farbstoffen durch Krystalloide 572, durch Papier 573 ff.; physikalische *97; poröser Körper *83.
Aktinoelektricität 38.
Aktinolith, Veränderung durch Schmelzen 214.
Alaune, Aetzfiguren 495; Gerüstbildung 459; Aenderung des Krystallhabitus 306; optische Anomalien 437; reversible Umwandlung 669.
Alaunkrystalle, Wachsthumserscheinungen 314.
Alaun-Mischkrystalle, opt. Anomal. 456; Verhalten beim Anätzen 656.
Alaunplatten, opt. Anomal. in dens. 451.
Albit, Aetzfiguren 489.
Allomerie *401.
Allotropie 188, 594; Theorie ders. *398.
Allotropische Körper, Umwandlungserscheinungen 189.
Aluminium, gepresst *99; mikrochem. Reaktionen *549.
Amalgame 545.
Amere *346.
Amidoazobenzol, Aenderung des Krystallhabitus 305; Mikrokrystalle *542; Sphärokrystalle 387; Streckung von Trichiten 377; plötzliche Verdickung von Trichiten 359; Wölbung von Flächen 307.
Amidokresol, Mikrokrystalle *543; Sphärokrystalle 382; reversible Umwandlung 671.
Ammoniak, carbaminsaures, Dissociation *35.
Ammoniak, Dissociation *16; Dissociation durch Funkenentladung *330.
Ammoniak, doppeltäpfelsaures, Trichitenbildung 365.
Ammoniak, kohlensaures, Polymorphie 591.
Ammoniak, rhombisches salpetersaures, Ueberwachsung mit Salmiak 401.
Ammoniak, salpetersaures 65, 79; Gefrier- und Sättigungscurven der Lösung in Wasser 741; Mischkrystalle mit Salpeter 464; Modifikationen 153; Schmelzpunkt 155; Skelettbildung 327; Umwandlungserscheinungen 160; Umwandlungstemperaturen 159.
Ammoniak, selensaures, Polymorphie 591.
Ammoniaksalpeter, rhombischer, Skelettbildung 330.
Ammoniaksalze, Dissociation *138.
Ammonium, dreifachchromsaures, Umwandlungserscheinungen 794.
Ammonium, mikrochem. Reaktionen *549.
Ammoniumbichromat, Mischkrystalle mit Kaliumbichromat und -Sulfat 435.
Ammoniumbichromat-Quecksilberchlorid, Polymorphie 592.
Ammoniumcarbonat, Zersetzung *48.
Ammoniumchlorid, Dissociation *33.
Ammoniumhaloidsalze, Umwandlungserscheinungen 791.
Ammoniumhydrosulfid, Dissociation *35.
Ammoniumlithiumsulfat, Dimorphie 213.
Ammoniumnitrat u. Baryumnitrat, Erstarren u. Schmelzen 747.
Ammoniumracemat, neutrales, Mischkrystalle mit Thalliumracemat 435.
Ammoniumsiliciumfluorid, Polymorphie 590.

Amorphe Körper 33; Eigenschaften ders. 703, 704.
Ampère'sche Schwimmregel *493 (Note).
Amphiaster *515.
Amylen, bromwasserstoffsaures, Dissociation *14.
Analysator 17.
Anätzung von Krystallen in isomorpher Lösung 637.
Anhydrid, künstl. Zwillingsbildung 69, 70, 71.
Anhydroecgoninchlorhydrat, hemimorphe Mikrokrystalle *595.
Anhydroecgoningoldchlorid, hemimorphe Mikrokrystalle *595.
Anilin, salpetersaures, Mikrokrystalle *542; styphninsaures, Zustandsänderung 598.
Anisdibenzhydroxylamin, Polymorphie 588.
Anisotropie 33, 34.
Anomalien, optische 391, 435; Mallard's Theorie 448, 449; Marbach's Hypothese 449.
Anorthit, Richtung der größten Ausdehnung 113; thermische Axen 114.
Anspringen *104.
Antimon, Dimorphie 217; künstl. Zwillingsbildung 69, 71; mikrochem. Reaktionen *549; Mikrokrystalle *556.
Antimon-Blei-Legirungen, Umwandlungserscheinungen 805.
Antimonchlorid, Dissociation *36.
Antimonglanz, Gleitflächen 67; Schlagfiguren 87.
Antimonjodür, Trimorphie 171.
Antimonige Säure, Polymorphie 591.
Antolik'sche Figuren mit Lycopodium auf Wasserflächen *612.
Apophyllit, opt. Anom. 452, 453; Schlagfiguren 87.
Apparat, mikrophotographischer 27.
Appositionstheorie 554.
Aragonit 164; künstliche Herstellung 628.
d'Arcet'sches Metall, Umwandlungserscheinungen 805.
Arsen, mikrochem. Reaktionen *549; Mikrokrystalle *556; Sublimation *42.
Arsenige Säure, Dimorphie 217; Entglasung 725; Leuchten beim Krystallisiren 218; Polymorphie 591; Umwandlung bei langsamer Krystallisation 217.
Arsenwasserstoff, Pseudosublimation *70.
Astrakanit, reversible Umwandlung 673.
Asymmetrisches System 43.
Ätheratome *354.
Äther, Größe der Dichtigkeit *366.
Ätherhüllen *346, *371.
Äthermoleküle *346.
Äthylaminchlorhydrat, Dimorphie 177.
Äthylbenzhydroxamsäure 589.
Äthylen, Dissociation *15.
Atom, wörtliche Bedeutung dess. *518.
Atomentheorien *345.
Atropische Ebenen 112.
Ätzfiguren 488, auf Alaunen 639, 648; Einfluss der Contaktbewegung auf die Entstehung 499; Erklärung 491; Größe 496; Literatur *597; Messung 498; Ort 497; Vertheilung 495.
Auflösung, Grenze ders. 583.
Aufzehren 535, 536.
Aureole am Kohlenfaden brennender Glühlampen *296.
Auripigment, Gleitflächen 67.
Ausblühen der Salze 345.
Ausbreitung, Untersuchungen über die bei ders. wirkenden Kräfte 261.
Ausbreitungsfiguren verschiedener Flüssigkeiten 261.
Ausdehnung, thermische 110, 111; der Krystalle 111; Theorie von Blasius und Fletcher 112.
Ausheilen von Krystallen 309.
Avogadro'sches Gesetz *463, *468.

B.

Babinet'scher Compensator 22.
Bakterien, Bau ders. *530.
Bakteriencolonien u. -culturen (Abb.) *527.
Baryt, schwefelsaurer, Überwachsung 400; salpetersaurer, Skelettbildung 328; Sphärokrystalle 383.
Baryum, mikrochem. Reaktionen *549; salpetersaures, Ätzfiguren 489.
Baryumcarbonat, Zersetzung *48.
Baryumchlorid, Änderung des Krystallhabitus 306.
Baryumsulfat, Zersetzung *48.
Baryumsulfat und Schwefelzink (Mischung), Veränderungen ders. durch Sonnenlicht 240.
Bastardbefruchtung *517.
Befruchtung *513; Vorgänge bei ders. *515, *525.
Begrenzungsflächen 36, 37.
Belastungsapparat 48.
Beleuchtung der Objekte 131.
Beleuchtungsvorrichtungen 3.
Belonite 362.
Benzdianisbydroxylamin, Entglasung 714; Polymorphie 588; Sphärokrystalle 388; Ueberwachsung 403.
Benzoin, Dimorphie 207.
Benzolring, humorist. Illustration dess. *392.
Benzophenon, Darstellung aus Diphenylmethan und Methylphenylketon 196; mehrfache Schmelzpunkte 688.
Benzylphenylnitrosamin, Dimorphie 211; hemimorphe Krystalle 298; Wachsthumsformen 340; Zustandsänderung 600.
Bergkrystall, diamagnetische Polarität 40.

Berlinerblau, Colloidlösung 559.
Berthelot'sche calorimetrische Bombe *19.
Bertrand'sche Linse 20.
Bertrand'sche Stauroskopplatte 21.
Beryll, Spannungsvertheilung im Innern 55; Zerspringen der frischen Stücke 393.
Beryllium, mikrochem. Reaktionen *550.
Beryllplatten, Änderung durch Torsion 56.
Bewegungsfiguren 249.
Bibromfluoren, Dimorphie 205; Schmelzpunkt 205.
Bibrompropionsäure, mehrfache Schmelzpunkte 690.
β-Bibrompropionsäure, Dimorphie 197; Vacuolenbildung 198.
Bicarbonate, Dissociation *137.
Biegung von Eiscylindern 64; von Eisstäben 64; von Krystallen 48.
Biegungsversuche an kreisförmigen Platten 48.
Binitroorthokresol, Aufzehrungserscheinungen 538; Mikrokrystalle *542; Überwachsung 403.
Biokrystalle *487.
Bittersalz, Beispiel unvollkommener Krystallbildung 371; Verwitterungsfiguren *53.
Bitterspath, Änderung durch thermische Ausdehnung 114.
Bläschentheorien des Wasserdunstes in der Erdatmosphäre *155 f.
Blätterdurchgänge 79 ff.
Blei, gepresst *99; kohlensaures, gepresst *100; mikrochem. Reaktionen *550; salpetersaures, Ätzfiguren 489; salpetersaures, opt. Anomalien 444; schwefelsaures, Sphärokrystalle 386; unterschwefelsaures, opt. Anomalien 446.
Bleicarbonat, Zersetzung *48.
Bleidraht, elastische Nachwirkung 101.
Bleiglanz, Gleitflächen 66.
Bleinitrat, Änderung des Krystallhabitus 306.
Bleioxyd, äpfelsaures, Entglasung 713; gelbes u. rothes 170.
Bleisulfat, Zersetzung *48.
Bleiwismuthlegirungen, Verhalten bei verschiedenen Temperaturen 760.
Blendscheibe 10.
Blutflecken, mikroskopische Untersuchung *535.
Blutkrystalle (Abb.) *535.
Blutlaugensalz, gelbes, Ätzfiguren 488.
Bor, Entglasung 713; mikrochem. Reaktionen *550.
Boracit, Anomalien 175; Polaritätwechsel 39; Umwandlungstemperatur 39, 176.
Borsäure, Mikrokrystalle *556.
Brechungsexponenten, mikroskop. Bestimmung *544.
Brezina'sche Stauroskopplatte 21.
Brillen 3.
Brom, Dissociation *15.
Bromblei, übersättigte Lösung 632.
Bromdämpfe, Dissociation durch Funkenentladung *331.
Bromsilber u. Bromkalium, Erstarren u. Schmelzen 746.
Bromsilber, Mischkrystalle mit Jodsilber 753, 788; Veränderung der Krystalle durch Belichtung 240.
Bromwasserstoffsäure, Dissociation *137.
Brown'sche Molekularbewegung 264, 401, 736, *5, *7.
Brucit, Schlagfiguren 87.
Büschelentladung *247, *251, *252, *253, *257; Einfluss der Elektrodenform *278, *280; Einfluss der Elektrodensubstanz *303; zwischen kugelförmigen Elektroden *290; bei verschieden geformten Elektroden *609; in Form des Elmsfeuers *609; in Geißler'schen Röhren *268; unter Einfluss magnetischer Körper *318; unter Einfluss von Strömungen in Gasen *326.
Büschellicht *253, *260.

C.

Cadmiumchlorid, Ueberwachsung mit Chlorzink 800; mit Quecksilberchlorid 402.
Cadmiumjodid, Polymorphie 590.
Cadmiumoxyd, ameisensaures, Veränderung der Kystalle durch Belichtung 239.
Cailletet'sche Pumpe 152, 153.
Calcium, unterschwefelsaures, Aetzfiguren 488; mikrochem. Reaktionen *550.
Calciumsulfat, Zersetzung *48.
Camera lucida 25.
Camera obscura-Mikroskop 28.
Capillarattraktion bei schwimmenden Kugeln 755.
Capillarconstante, mathemat. Erklärung ders. 254.
Capillardepression 289.
Capillarerscheinungen, Beschreibung ders. 253.
Capillarität 285; Beziehung zur Dampfspannung *149; Gauss'sche u. Laplace'sche Theorie ders. 285; Kirchhoff's Theorie 287; Poisson's Theorie 286.
Capillarröhren 285; Herstellung ders. 287; Messung des Durchmessers ders. 288; Temperaturerhöhung in dens. 289.
Caramel, Colloidlösung 558.
Carbostyril, Dimorphie 208; Streckung von Trichiten 376; Wölbung von Flächen 308; Zustandsänderung 600.
Carnot'scher umkehrbarer Kreisprocess 192.
Cäsium, mikrochem. Reaktionen *550.
Cäsiumchlorid, Mischkrystalle mit Salmiak

u. Eisenchlorid 431; Ueberwachsung m. Salmiak u. Eisenchlorid 401; Wechsel der Wachsthumsrichtungen 341.
Cerium, mikrochem. Reaktionen *550.
Chemische Energie 274.
Chemische Verbindungen, Bildung ders. 755.
Chinondihydroparadicarbonsäureester, Entglasung 709; Farbenänderung 74; Formänderung der Krystalle 74; Mikrokrystalle *534; Mischkrystalle mit Succinylobernsteinsäureester 755; Umwandlung der farblosen Mod. in die grüne 76, 177; Umwandlungserscheinungen 790.
Chlor, Dissociation *15; mikrochem. Reaktionen *550.
Chloralhydrat, Dissociation *36.
Chlorbaryum, Aufzehrungserscheinungen 538; reversible Umwandlung 668; Streckung von Trichiten 377; Zwillingsbildung 410.
Chlorblei, Sphärokrystalle 386; übersättigte Lösung 632.
Chlor-, Brom- u. Jodblei, Mischkrystalle 754.
Chlorcalciumlösung, Dissociation *138.
Chlorcalciumammoniak, Zersetzung *47.
Chlorhydrat, Dissociation *138.
Chlorkalium, Skelettbildung 328; Wechsel der Wachthumsrichtungen 341.
Chlormagnesium, Dissociation *15.
Chlormagnesiumammoniak, Zersetzung *47.
Chlornatrium, Aenderung des Krystallhabitus 305; opt. Anomalien 445.
Chlorpalladiumammoniak, Zersetzung *47.
Chlorschwefel, Dissociation *136.
Chlorsilber, anomale Doppelbrechung 95; Mischkrystalle mit Bromsilber 754; Überwachsung mit Chlornatrium 400; Veränderungen der Krystalle durch Belichtung 240; Skelettbildung 328.
Chlorsilberammoniak, Zersetzung *44.
Chlorsilber und Chlorkalium, Erstarren u. Schmelzen 745; und Jodsilber, Erstarren u. Schmelzen 744.
Chlorstrontium, reversible Umwandlung 668.
Chlorzink, Dimorphie 213; Sphärokrystalle 386; mit Cadmiumchlorid, Sphärokrystalle 385.
Chlorzinkammoniak, Zersetzung *47.
Cholesterylacetat, Trimorphie *587.
Cholesterylbenzoat, Trimorphie *592.
Chrom, mikrochem. Reaktionen *550.
Chromalaun, Änderung des chem. Gleichgewichts 606; Zersetzungsfiguren 542.
Chromatinfäden *509.
Chromchlorid mit Quecksilberchlorid, Streckung von Trichiten 375.
Chromoxyd, Colloidlösung 558.
Chrysoberyll, Zwillingsbildung durch Erwärmung 117.
Chrysoidin, chlorwasserstoffsaures, Mikrokrystalle *541; Streckung von Trichiten 377; salzsaures, irreversible Umwandlung 663.
Chrysopras, Veränderung der Krystalle durch Belichtung 240.
Cilienbewegung als Art der Protoplasmabewegung *502.
Cinchonin, Mikrokrystalle *542.
Cinnamenylacrylsäure, Dimorphie 208.
Cocaylessigsäuregoldsalz, hemimorphe Mikrokrystalle *595.
Coffeïn 65.
Cohäsion 77, 80, *1, *98, *368; Maß ders. 255; Messung ders. 83; untere Grenze ders. 245.
Cohäsionsfiguren 260, *115.
Cölestin, Änderung durch thermische Ausdehnung 114.
Colloide 556, 564; Aussalzen ders. 558, 579; Wärmeentwicklung bei Wasseraufnahme *602.
Colophoniumthränen 786.
Compression, Stoffänderungen durch dieselbe 199.
Compressionsapparat von Spring 107.
Compressionserscheinungen bei Bernsteinscheiben 53; bei Dextrintropfen 53; bei Glaskügelchen 53; bei Kautschuk 54; bei verschiedenen Metallen und Verbindungen 234.
Compressorium von Merz 52; von Schacht 52, 53.
Concentrationsdifferenzen 322; bei Elektrolyse 845.
Concentrationsniveauflächen, Form ders. 327.
Condensation *154; ständige *171; Molekulartheorie *472.
Condensationskerne, Einfluss auf übersättigte Dämpfe *166.
Condensationspunkte, mehrfache *41.
Contaktbewegung 271, 521, 735.
Contaktwirkungen bei Gasen *87.
Continuität des flüssigen u. Gaszustandes *139.
Contraktion, thermische 111.
Convektion *359; Theorie ders. *76 (Note); elektrolytische *119.
Copulation *513, *516.
Cuprihydrat, irreversible Umwandlung 665.
Cyamelid, Sublimation *38, *42.
Cyan, Sublimation *38.
Cyanammonium, Dissociation *35.
Cyanit, Gleitflächen 67.
Cyansäure, Sublimation *38; Transformationstension *194.
Cylindergebläse 125.
Cytoplasma *188.

D.

Daguerrotypie 26.
Daguerrotypien, Entstehung *174.
Dalton'sches Gesetz *5; Gültigkeit bei Mischungen nahezu gesättigter Dämpfe *604.
Dämonenhypothese, Maxwell'sche *415.
Dampfdichtebestimmung *143.
Dämpfe, Zersetzung durch leuchtende Entladung *328.
Dampfspannung *139; Änderung in der Nähe des Schmelzpunktes *188; in Capillarröhren *149; Beziehung zur Capillarität *149; von Lösungen u. Gemengen *197.
Dampfspannungscurven *190.
Dampfspannungserniedrigung 586.
Davy'sche Glühlampe *86.
Deformation, bleibende, der Körper 65; einer Kugel in ein Ellipsoid 71.
Deformationsgeschwindigkeit, hohe 77.
Dehnbarkeit 77.
Dendritenbildung bei Elektrolyse 846, 847.
Descendenztheorie *531.
Desmotropie *402.
Dialyse 554.
Diamantschleiferei 94.
Diamant, Schneiden des Glases mit dems. 90; künstl. Herstellung *141; Schwärzung dess. bei Verbrennung 592; Verbrennungserscheinungen *67; Zerspringen der frischen Stücke 393.
Diaphragmen zur dialytischen Trennung 560.
Diäthylammonium-Quecksilberchlorid, Polymorphie 588.
Diatomeen, Auxosporenbildung *513, *514; Bewegung mittels Plasmafäden *500; Theilung ders. *508.
Diazobenzol, Explosionserscheinungen *66.
Dibenzanishydroxylamin, Polymorphie 588.
Dibenzoildiamidodibromdiphenyl 198.
Dichlorhydrochinondicarbonsäure, regelmäßige Anlagerung *596; irreversible Umwandlung 662.
Dichlorhydrochinondicarbonsäureester, Dimorphie 209.
Dichroismus 37.
Dielektricitätsconstante von Flüssigkeiten 824.
Diffraktionsfarben in künstlichen Nebeln *167.
Diffusion 251, 263; von Doppelsalzen 586.
Diffusionserscheinungen unter Druck 563.
Diffusionsfiguren 250.
Diffusionsgeschwindigkeit, Messung ders. 264; -strömungslinien 337.
Dinitrobrombenzol 203; Änderung des Krystallhabitus 305; Mikrokrystalle *542; Tröpfchenbildung 728.
Dinitrobrombenzol u. Azobenzol, Erstarren u. Schmelzen 747.
Dinitroparakresol, hemimorphe Krystalle 299; Mikrokrystalle *541; Sphärokrystalle 385; irreversible Umwandlung 663; plötzliche Verdickung von Trichiten 360; Zwillingsbildung 408.
Dinitroparakresolanilin, Streckung von Trichiten 376.
Dinitrotoluol, Mikrokrystalle *542.
Diopsid, künstliche Zwillingsbildung 69, 70, 71.
Dioxychinonparadicarbonsäureester 212; Mikrokrystalle *543; Mischkrystalle mit Chinondihydroparadicarbonsäureester 473, 755; mit Succinylobernsteinsäureester 477, 755; Pseudomorphosen 546; Sphärokrystalle 481; Streckung von Trichiten 377.
Diphenylnaphthylmethan, Dimorphie 202; Mikrokrystalle *541.
Dissociation fester Körper *33, *135; von Flüssigkeiten *132, *135, *140.
Dissociationstension *135.
Döbereiner's Feuerzeug *86.
Dominantenkräfte *402.
Doppelbrechung, dauernde, durch Druck 96.
Doppelsalze, Änderung des Zersetzungsgrades mit der Concentration *599.
Draht, Torsion dess. 97, 99.
Dreifachchlorkohlenstoff, Umwandlung der Krystalle 178.
Drillung 48.
Druck, Einfluss dess. auf Krystallbildungen 818; kritischer *191; kritischer, bei Wasser u. Eis 821; osmotischer 521, *599.
Dünnschliffe harter Substanzen 30, 32.
Dünnschnitte von Präparaten 30, 32.
Dunstbläschen in der Erdatmosphäre *162.
Dunstkörperchen *154, *165; Bildung *165 ff.; Größe *159.
Durchbiegung, Apparat zur Bestimmung ders. 45 ff.; mikroskopischer Krystalle 49; eines Stäbchens 45.
Durchstanzen 84.
Dynamiden *367.

E.

Ecgoningoldsalz, regelmäßige Anlagerung *596; Tröpfchenbildung 727.
Ecgoninsalz, hemimorphe Mikrokrystalle *596.
Efflorescenz, Erklärung ders. 342; bei Eis 347, 348; bei flachen horizontalen Tropfen 343.
Effluvium, elektrisches *328.
Ei, elektrisches *255.
Einschlüsse, orientirte 416; bei Mineralien 419.
Eis, anomale Doppelbrechung 95; fasriges

348; Plasticität 65; Spannungsvertheilung im Innern 55.
Eiscylinder, Eisstäbe, Biegung ders. 64.
Eissterne, Zusammensetzung ders. *573.
Eis u. Salz, Erstarren u. Schmelzen 749.
Eisen, Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff *79; für Wasserstoff *78; Änderung der innern Struktur 183; mikroskop. Untersuchung von Bruchflächen 768; Dissociation im festen Zustande *73; Erstarrungserscheinungen bei zugemischtem Kohlenstoff 765; Festigkeit bei verschiedenen Temperaturen 711; kritische Temperatur 183; Krystallinischwerden 185, 186; Krystallisation 766, 767; verschiedenes Lösungsvermögen 767; Mikrokrystalle *555; ausgezeichnete Punkte beim Schmelzen *603; Veränderung der Festigkeit 185, 186; Verschwinden der Magnetisirbarkeit 184; Umwandlungserscheinungen 806; Umwandlungspunkte 184, *586; verbranntes 186, *79; Verbrennungserscheinungen *80; Einwirkung des Magnetismus auf die Verbrennung *69; spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen 184.
Eisenchlorid, Änderung des chem. Gleichgewichts 606.
Eisenchlorid-Chlorammonium, Zwillingsbildung 408.
Eisenchloridlösungen, Änderung des Magnetismus in dens. 607.
Eisenchlorür, Pseudosublimation *70; reversible Umwandlung 667; Überwachsung 403; Zwillingsbildung 407.
Eisendraht, geglühter, unregelmäßige Zusammenziehung u. Ausdehnung 183; Strukturänderung 185.
Eisenglanz, künstl. Zwillingsbildung 69; Gleitflächen 72.
Eisenoxyd, Colloidlösung 557; Pseudosublimation *74; salicylsaures, Änderung des chem. Gleichgewichts 607.
Eisenoxydoxydul, Dimorphie 214.
Eisenstäbe, Biegung im kalten Zustande 79.
Eisenvitriol, Dimorphie 179; Mischkrystalle mit Kupfervitriol 462; Skelettbildung 331; Verwitterungsfiguren *54; Zersetzungsfiguren 543.
Eiweißkrystalle 550, 551, *598.
Elasticität *368.
Elasticitätscoefficient 45; Änderung dess. durch bleibende Deformation 84.
Elasticitätsconstanten von Krystallen, Bestimmung ders. 48.
Elastische Formänderungen der Körper 41.
Elasticitäsgrenze 57, 58, 76, 241; Erhöhung ders. 83; Messung ders. 83.
Elastische Nachwirkung bei Bleidraht 102; bei tordirten Drähten 99; bei Eis 103; bei Glas 103; Resultate und Formeln 100, 101.
Elektricität, Atomtheorie *354; Einfluss der Feuchtigkeit auf die Zerstreuung ders. *222; Vertheilung ders. 38.
Elektricitätsübertragung als Hülfsmittel zur Bestimmung der Affinitäten *434.
Elektrische Eigenschaften der Krystalle, Änderung ders. bei elast. Deformation 56.
Elektrische Erscheinungen; Theorien ders. *362, *363.
Elektrischer Strom, Diskontinuitäten *249.
Elektrocapillarwirkungen 518, 849.
Elektroden, negative, Spektra ders. *306.
Elektrodendistanzen, mikroskopisch kleine *289.
Elektrolyse, Apparat für 137; hervorgebracht durch innere Corpuscularattraktion *449; mit hochgespannter Elektricität *305; Ergebnis in chemischer Hinsicht 841; zwischen indifferenten Elektroden 842; Fundamentalgesetze 837; Vorrichtung zur mikroskop. Beobachtung 834; des festen Glases 221, 842; von Krystallen 222; Theorie *448.
Elektrolytische fixe Aktionen, Gesetz ders. *450.
Elektrolytische Krystallbildung 844.
Elektromotor 125.
Elektrotonischer Zustand *360.
Embryonen, Bildung mehrerer aus einem Ei *520 (Note).
Emissionsspektrum *545.
Enantiotropie 119 ff., *398; Hülfsmittel zur Beobachtung ders. 119 ff.
Endosmotisches Äquivalent 566.
Energie, Gesetz der Erhaltung ders. 343.
Entglasung, 797; durch Feuchtigkeit 724; von Gemengen 744; in der Geologie 779; theilweise 774; Untersuchungen über dies. 777.
Entglasungsprodukte von Schlacken 781.
Entglasungsvorgänge 775.
Entladung in Capillarröhren *269; convektive, bei Elektrolyse 845; disruptive 850, *358; disruptive, unter der Oberfläche der Elektroden *297; Einfluss der Form des Gefäßes *268; fortführende oder convektive 827; in sehr stark verdünnten Gasen *248; Einfluss der Gasdichte *265; leuchtende, Arten ders. *247; positive u. negative *237; Schichtenbildung bei ders. 260; zerreißende 221.
Entladungsintensität, Einfluss ders. *254.
Entladungspotentialgefälle *232.
Eosin, gepresst *100.
Ergänzen von Krystallen 309; Erscheinungen dabei 310.
Erglühen von Mineralien 812.
Erhärtungspunkte 703.
Erstarrung, amorphe von Gemengen 699; Einfluss allotroper Modifikationen 701; unter hohem Druck, Verhalten der Flüssigkeiten bei dems. 820.

Erstarrungserscheinungen, Erklärung auf Grund der physikal. Isomerie *441 ff.
Erstarrungsgeschwindigkeit 695.
Erstarrungsprocess 683.
Erstarrungspunkt, Änderungen durch fremde Beimischungen 740; verschiedener Substanzen 697.
Erstarrungstension *187.
Erwärmung der Präparate, Vorrichtungen dazu 122.
Erweichen der Körper vor dem Schmelzen *439.
Erweichungspunkt amorpher Körper 705.
Erweichungstemperatur 705.
Erzeugung, Moment ders. *520.
Essigsäure und essigsaures Kalium, Erstarren und Schmelzen 739.
Expansionsvermögen der Gase *1.
Explosionen *17, Einleitung ders. *30.
Explosionsapparat *61.
Explosivstoffe, feste, Detonation *59; flüssige *116.

F.

Faraday'sches Gesetz 837, 840.
Farbenerscheinungen in trüber Flüssigkeit *163.
Farbenlehre (Goethe) *163.
Färbung der Krystalle 505; künstliche 506; lebender Zellen *572.
Farbstoffabsorptionen, Anwendung ders. von Mikroskopikern 571.
Federkraft *342.
Federmotor 125.
Fehling'sche Lösung 523.
Feldspath, monosymmetrischer, durch Druck in die asymmetr. Modifikation umgewandelt 75; Umwandlungserscheinungen 794; Veränderungen der Oberfläche durch reines Wasser *185.
Feldspathe, Zusammensetzung ders. 463.
Fernewirkung 333; Nichtexistenz ders. 335; elektrischer Kräfte *358 (Note).
Ferricum 766.
Ferridcyaneisen, Colloidlösung 559.
Ferridcyankalium, Skelettbildung 334.
Ferrocyankalium 87.
Ferrosum 766.
Fette, Schmelzen und Erstarren 749.
Finger, mechanischer 30.
Fläche minimaler Cohäsion 82.
Flammen, elektrisches Verhalten ders. *240.
Flammengase in metallurg. Öfen, Dissociationsgrad ders. * 18.
Flammenhöhe, große, erklärt durch Dissociation *18; bei verschiedenen Temperaturen *17.
Fließen der Metalle 58, 59; Geschwindigkeit 60; von Sand und Lehm 60.
Flugrad *228.
Fluidität 241.
Fluor, mikrochem. Reaktionen *551.
Fluorescenz, Überführung ders. in Phosphorescenz *604.
Fluornatrium, Leuchten bei Krystallisation 218.
Flüssige Körper 241.
Flüssigkeiten, Definition ders. *1; Doppelbrechung ders. bei innerer Reibung 242; Geschwindigkeitspotential ders. 246; Auftreten elastischer Spannungen in dens. 243; metallisch leitende 824.
Flüssigkeitsbewegung, allgemeinste 246.
Flüssigkeitsprismen, Steinheil'sche *88.
Flüssigkeitstheilchen, Rotation u. Nichtrotation ders. 246.
Flüssigkeitstropfen, Ausbreitung ders. 257.
Flüssigkeitszustand der Körper *435.
Flussspath, opt. Anomalien 446; Ätzfiguren 489.
Formänderung der Krystalle bei Lösung 483, 484; durch Pressung 42.
Fortwachsung der Krystalle 643.
Fortwachsungen, vereinzelte 405.
Foucault'scher Regulator 29.
Fressen auf Metalloberflächen *101, *102.
Froscheier, Wirkungen auf dieselben nach künstlicher Änderung der Lage *511.
Fulminate *65.
Funkenbahnen 221, 222.
Funkenentladung *242, *247, *251; *252, *253, *254, *257; Einfluss des Elektrodenabstandes *300; der Elektrodenform *285; der Elektrodensubstanz *307; als Ursache der Explosion von Gasgemischen *332; Einfluss der Natur des Gases auf dies. *323; in Geißler'schen Röhren *269; Lichthülle um die F. *245; Einfluß magnetischer Körper *318; Einfluss von Strömungen in Gasen *327; Einfluss der Temperatur *325.
Funkenmikrometer *250.
Furchungskern *516.

G.

Gährungspilze *507.
Gallerten, Entstehung 525; Schmelzen *601.
Galvanomagnetischer Thermoeffekt 237.
Gasblasen, Ausscheidung beim Gefrieren von Wasser *131.
Gase, Abscheidung durch Reibung *117; chemische u. physikalische Absorption *124; Beziehung zwischen Absorptionswärme u. Änderung des Absorptionscoëfficienten *111; Absorption ändert das spec. Gew. von Flüssigkeiten *125; Adsorption durch die Kohle der Glühlampen *307; Geschwindigkeit der Auflösung und Ausscheidung *121; Apparat zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung *202; leuchtende Aus-

strömungen *227; Austreibung durch Schwingungen *118; Anomalien der Compressibilität u. Ausdehnung *200; Untersuchung der Compression von Gemengen *219; Verhalten beim Mischen mit Dämpfen *5; Definition *1; Diffusion *4; D. durch feste Körper *81; D. durch poröse Körper *6, *7; geringe Diffusionsgeschwindigkeit *5; Dissociation *10, Verhalten bei Druck und Temperaturänderungen *4; Analyse der in Eisenblöcken occludirten *129; sekundäre Wirkungen der Elektrolyse *126; convektive Entladung in dens. *220, *226; dunkle convektive Entladung *239; Diskontinuität der Entladungen *233; elektrische Entladungen in dens. *456; stetige leuchtende Entladung *234; leuchtende Entladung, Änderung bei ders. mit der Temperatur *226; Expansionsvermögen *1; Änderungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei Explosionen *222; Freiwerden aus übersättigter Lösung *112; Beobachtung der durch Funken hervorgebrachten Störungen *287; Strömungen bei Funkenentladungen *244; kinetische Theorie *461, *464; kritisch. Punkt *200, von Gemengen *212; Leitungsfähigkeit erhitzter *225; Lichtemission stark erhitzter *16; Einwirkung des Lichtes *335; Leuchten ders. beim Durchgange elektrischer Entladungen *476; Mischungsverhältnis *4; Änderung der Oberflächenspannung durch Absorption *119; photochemische Wirkungen in dens. *476; Schichtung in dens. *322; Continuität des Übergangs *207; Verbrennung *11, *19; Fortpflanzungsbedingungen der Verbrennung *20; Verbrennungsgeschwindigkeit *21; Verbrennungstemperaturen *19, *20; Verdichtung in porösen Körpern *85; Viskosität *211.
Gasförmige Körper, Molekularkonstitution ders. *458 ff.
Gasgemische, Entzündung explosibler durch einen glühenden Draht *87 ff.
Gasgemische, Gleichgewichtszustände bei Verbrennung *29.
Gaslösungen, Compressibilität *125; molekulartheoretische Erklärung des plötzlichen Aufwallens *475; Sättigungspunkt *111; übersättigte *111, *130; übersättigte, Wirkung der Reibung *118.
Gasschichten, adsorbirte, bei technischen Arbeiten *107.
Gefrieren von Salzlösungen 743.
Gefrierpunkt, Änderung dess. 820.
Gefrierpunktserniedrigung 586; durch Salzzusatz *197; des Wassers 822.
Geißler'sche Röhren, Nachleuchten ders. *334; Spektra lange gebrauchter *306.
Gelatineplatten, opt. Anom. 450, 452, 534; Herstellung ders. 533.
Gelose 556.
Gemenge, Erstarren und Schmelzen 739.
Gerstenzucker, Entglasung 725.
Gerüst, inneres, als Erzeuger opt. Anom. 458.
Gestrickte Formen 326.
Glas, Farbenänderung durch Licht 237; Krystalle in dems. 779; als Leiter bei hohen Temperaturen 225; Mattätzung 781; rauhes 776; Schneiden dess. 91; Untersuchungen über Einwirkung des Wassers auf dass. *605.
Glasartige Körper, Zusammensetzung ders. 706.
Glasmasse, Krystalle in ders. 723.
Glasokularmikrometer 13.
Glasröhre, Durchdrücken mittelst allseitigem Druck 80; Durchschneiden mittels Drähten 91, 92.
Glasscheibe, Löcher in ders. durch den elektrischen Funken 78; durch Kugelschuss 78.
Glasspiegel, Versilbern ders. 849.
Glasthränen 784; Auflösung in Flusssäure 785; Doppelbrechung in dens. 787, Explosion nach Abätzung 786.
Gleichgewicht, chemisches 581; Änderung des chem. Gl. 605, 819; heterogenes 582; homogenes 582.
Gleichgewichtsfiguren 255.
Gleichgewichtszustand 581, 582; verschiedener Salze 584.
Gleichgewichtszustände zwischen Reaktionen, Erklärung auf Grund der Molekulartheorie *466.
Gleiten 58.
Gleitflächen: Antimonglanz 67; Auripigment 67; Bleiglanz 66; Cyanit 67; gekrümmte 64; Kalkspath 71; bei Krystallen 66; Wismuthglanz 67.
Gletscherbewegung 822.
Glimmentladung *242, *247, *251, *252, *253, *254; Einfluss elektrisirter Körper *312; Einfluss des Elektrodenabstandes *288; Einfluss der Elektrodenform *278; bei verschieden geformten Elektroden *609; Einfluss der Elektrodensubstanz *301; in Form des Elmsfeuers *609; Einfluss der Natur des Gases *320; Einfluss von Strömungen im Gase *325; in Geißler'schen Röhren *268; Einfluss magnetischer Körper *318; im Vacuum *612.
Glimmlicht *253, *258.
Glimmlichtstrahlen *260.
Globuliten 726, 731, 767, 782; Annäherung durch die Brown'sche Molekularbewegung 736.
Gold, Änderung des spec. Gewichts durch Compression 105, Veränderung beim Erhitzen 216; mikrochem. Reaktionen *551,

Mooskrystalle 224; geschmolzenes, Absorptionsfähigkeit für Gase *128, spec. Gewicht 353; pulverförmiges, spec. Gewicht 353.
Goniometer von Schmidt 16.
Granat, innere Umlagerung durch Erhitzen 214.
Graphitblättchen, Zwillingslamellen durch Biegen 70.
Gravitation *348; Natur ders. *349; hervorgebracht durch den Anprall von Atomen *350; bezüglich der Molekularerscheinungen *369.
Grenzcohäsion *98.
Grenztemperatur allotroper und enantiotroper Körper 188.
Griscom'scher Motor 125.
Gummi arabicum, Colloidlösung 558.
Gußeisen, Erleidung bleibender Deformation 69.
Gyps, Änderung durch thermische Ausdehnung 114; Gleitflächen 67; Pseudomorphosen 545; Schlagfiguren 86, 87; Sphärokrystalle 383, 386; Verwitterungsfiguren *56.
Gypskrystalle, Biegen derselben 71; Gleitflächen 67.

H.

Hagelkörner, Gewicht, Größe u. Struktur *576; Hypothesen über die Bildung ders. *580; Bildung durch Erstarrungsverzüge *581.
Halbschwefelkupfer, thermoelektr. Kraft dess. 223.
Haldat's Glocke 802.
Haloidsalze als Leiter 224.
Halten der Objekte, Vorrichtungen dazu 29.
Hämatoxylin als Tinktionsmittel 571.
Härte 87; absolutes Maß ders. 90.
Härtebestimmung 90.
Härtegrade 89.
Härtung durch Deformation 82, *585; amorpher Körper 782.
Hartglas 783; Herstellung, Widerstandsfähigkeit 784.
Hartglasplatten, optische Anomalien 787.
Harze, Erscheinungen beim Abkühlen u. Erstarren 786.
Hauchbilder 99, *75, *171; Zusammenhang mit dem Phosphorescenzphänomen *272; elektrische *243.
Hauchfiguren 851; elektrische *243.
Hauptdilatationsaxen 246.
Heliostat 28.
Hemiedrisches System 44.
Hemitropie, molekulare *406.
Heteromerie, physikalische *401.
Hexagonales System 44.
Hof, Existenz im Schmelzfluss 685.
Hofbildung 622, 623.
Homogene Körper 33.
Homogenität, Begriff ders. *384.
Homöomerie, physikalische *401.
Hornblende, Umlagerung durch Erhitzen 215.
Humussäure 574.
Hyazinth, rother, Veränderungen der Krystalle durch Belichtung 240.
Hydrargillit, Schlagfiguren 87.
Hydrocarotylbenzoat, Trimorphie *593.
Hydrochinon, Dimorphie 204; Streckung von Trichiten 377.
Hydrodynamische Differentialgleichungen 246.
Hydrooxygengas-Mikroskop 28, 29.
Hydrophan, Adsorptionserscheinungen 570.
Hygroskopische Substanzen, völlige Lösung ders. *185.

I.

Idokras, opt. Anomalien 452.
Immersionssystem 5.
Indifferenztemperatur 187, 193.
Individualität der Organismen *518.
Individuum, wörtl. Bedeutung *518.
Induktion, hervorgerufen durch Bewegung eines Leiters im magnetischen Felde *361.
Induktionsfaden *355.
Induktionsströme *236.
Infusorien, künstl. Theilung ders. *519.
Inhomogene Substanzen 32.
Inhomogenität, chemische 510; physikalische 510; sichtbare u. unsichtbare 33.
Intussusception 554.
Iridiumoxyd, Zersetzung *48.
Isagitäten *346.
Isohydrobenzoinbiacetat, Dimorphie 200; Sphärokrystalle 380, 386; Streckung von Trichiten 374.
Isoindol, Polymorphie 588.
Isolator *357.
Isomerie, chemische 587; Theorie ders. *399; physikalische 587, 594; Theorie *409; Verdampfungstheorie *473; Theorie von Lehmann 604; von Zincke 604.
Isomorphie, geometrische, heteromere, partielle 426.
Isothermische Flächen 38.

J.

Jod, Dissociation *15; mikrochem. Reaktionen *551; Skelettbildung 329; Überwachsung mit Chlorkalium 400; mit Jodblei 400.
Jodblei-Jodkalium, irreversible Umwandlung 672.
Jodcalciumammoniak, Zersetzung *47.
Jodchinolinmethylchlorid, Zustandsänderung 599.

Joddämpfe, Dissociation durch Funkenentladung *331.
Jodsilber, Erscheinungen bei der Elektrolyse 224; Farbenänderung 165; Leitungsfähigkeit 224; übersättigte Lösung 532; Umwandlung durch Druck 110; Umwandlungserscheinungen 166; Umwandlungstemperatur 167, 788; Umw.-Temp. bei Mischungen mit anderen Jodiden 789; Zersetzung zwischen Platinelektroden 232.
Jodsilber u. Jodkalium, Vorgänge beim Schmelzen 755.
Jodsilberkrystalle, Deformation ders. am positiven Pol 231.
Jodstickstoff, Explosion *65.
Jodtrichlorid, Zersetzung *49.

K.

Kali, Dissociation *15.
Kali, chlorsaures, Explosion *65; Skelettbildung 331.
Kali, chromsaures, isomorph mit schwefelsaurem Kali 172; Umwandlungserscheinungen 172.
Kali, chromsaures, u. chromsaures Natron, Umwandlungserscheinungen 801.
Kali, kohlensaures, Polymorphie 591; u. pikrinsaures, Streckung von Trichiten 377; schwefelsaures, Lichterscheinungen bei der Krystallisation 798 ff.; u. schwefelsaures Natron, Umwandlungserscheinungen 797; selensaures u. schwefelsaures Natron, Umwandlungserscheinungen 801; übermangansaures, Mischkrystalle mit überchlorsaurem Kali 462; Skelettbildung 330; Sphärokrystalle 384.
Kalibichromat, Sphärokrystalle 380; Streckung von Trichiten 375; Umwandlungserscheinungen 172.
Kalikalk, schwefelsaurer, Polymorphie 591.
Kalisalpeter, Mischkrystalle mit Natriumsalpeter 463; Skelettbildung 329; Überwachsung mit Chlorkalium oder Chlornatrium 403; rhombischer, Skelettbildung 330.
Kali- u. Natronsalpeter, Überwachsung 402; Umwandlungserscheinungen 789.
Kalisalpeter mit Silbernitrat, Aufzehrungserscheinungen 539.
Kalium, mikrochem. Reaktionen *551; u. Natrium, Erstarren u. Schmelzen 748.
Kaliumcarbonat, Zersetzung *48; u. Natriumcarbonat, Vorgänge beim Schmelzen 756.
Kaliumchlorat, Veränderung durch Erhitzen 215.
Kalium-Eisenoxydsulfat, Änderung des Krystallhabitus 306.
Kaliumkupfersulfat, Umwandlungserscheinungen 797.
Kaliummangansulfat, Aenderung des Krystallhabitus 306.
Kaliumnitrat u. Baryumnitrat, Erstarren n. Schmelzen 746, u. Bleinitrat, Erstarren u. Schmelzen 746; Mischkrystalle mit Natriumnitrat 754, u. Ammoniumnitrat, Umwandlungserscheinungen 790.
Kaliumsulfat, Mischkrystalle mit Natriumsulfat 468; Umwandlungserscheinungen beim Erhitzen 171; saures, Polymorphie 590.
Kaliumtrichromat, Mischkrystalle mit Ammoniumtrichromat 468.
Kalk, kohlensaurer, Änderung des Krystallhabitus 306; übersättigte Lösung 628; Mischkrystalle 462; Umwandlungserscheinungen 164; Zersetzung *44.
Kalklicht 29.
Kalkspath, Änderung durch thermische Ausdehnung 114; Deformation 68; gepresst *100; Grenztemperatur 190; Gleitflächen 71, 72; Zwillingslamellen durch Druck 72.
Kampher, Skelettbildung 329.
Kampherbewegungen 279.
Kanalstrahlen *284.
Kant'sche Nebelhypothese 333.
Katalysirtes Gas *168.
Kathetometer 45.
Kathodengefälle in Gasen *323.
Kathodenstrahlen, Deflexion ders. *313, *315.
Kautschuk, Absorptionsfähigkeit für Gase *122; Dichroismus 51; elastische Nachwirkung 530.
Kautschukhandgebläse 125.
Keimplasma, Continuität dess. *524; Theilung dess. *526.
Kieselerde (feiner Sand), gepresst *100.
Kieselsäure, Colloidlösung 557; Dimorphie 176; mikrochem. Reaktionen *551; -ablagerungen *884 (Note); -gallerte 32, 527.
Kieselskelette *484 (Note).
Knallgasexplosion, photograph. Darstellung ders. *28.
Knallquecksilber *65.
Knallsilber, Explosion dess. 78.
Knotensysteme *375, *386, *393.
Kobalt, mikrochem. Reaktionen *551.
Kobaltblüthe, Schlagfiguren 87.
Kobaltchlorür, Änderung des chem. Gleichgewichts 607; Überwachsung 403; reversible Umwandlung 668; Zwillingsbildung 408.
Kobaltoxyd, Pseudosublimation *74.
Kochsalz, Aufzehrungserscheinungen 536.
Kohle, amorphe, gepresst *100; Pseudosublimation *73.
Kohlenoxyd, Dissociation durch Funkenentladung *331; Pseudosublimation *70.

Kohlensäure, Dissociation *15; D. durch Funkenentladung *331.
Kohlensäurehydrate, Dissociation *36.
Kohlenstoff, Polymorphie 592.
Kohlenstoffverbindungen, chemische Isomerie 587, 588.
Kraftlinien, Construktion ders. *355; im elektrischen Felde 827; magnetische *360.
Kriechen der Salze 342.
Kritischer Punkt *414; bei Eis und Wasser 821.
Kryohydrate 763.
Kryolith, Veränderung der opt. Eigenschaften durch Erhitzen 173.
Krystallanalyse, asymmetrische 37; flüssiger u. gasförmiger Körper *563; mikrophysikalische *533; mikrochemische *546; vergleichende *556.
Krystalle, Definition ders. 292; Elasticität *583; künstliche Färbung *599; Hebung ders. als Ursache der Efflorescenz 351; Krümmung *419; Verschiedenheit des Leitungsvermögens nach verschiedenen Richtungen *593; monosymmetrische 37; optisch zweiaxige negative 36; optisch zweiaxige positive 36; rhombische 37; Erklärung der Spaltbarkeit *390; Spaltungsebenen *390; Verzweigung *419, *420.
Krystalleinschlüsse 33; -element *426 (Note); -embryonen 737; -form bedingt durch die Form der Moleküle *395; -formen 291; -gerippe 326; -habitus 300.
Krystallisation, mikroskopische Versuche 49; der Salze bei starkem Druck 815.
Krystallisationserscheinungen, Apparat zur mikroskop. Beobachtung ders. 817.
Krystallisations-Mikroskop, vereinfachtes 133.
Krystallitentheorie Vogelsang's 731.
Krystallmessungen, mikroskopische *539; mit dem Mikrogoniometer *534.
Krystallmoleküle *382; als Multipla der chem. Mol. *385.
Krystalloide 550, 556, 634; optische Anomalien 552; Formänderung durch Quellung 551.
Krystallskelette 326, *419.
Krystallstruktur, Erzeugung durch Druck *389, *390; Theorien *376 ff.; Sohncke-sche Theorie *614; als Unterscheidungszeichen *533.
Krystallsystem, asymmetrisches, hexagonales, monosymmetrisches, rhombisches, reguläres, tetragonales 295.
Krystallsysteme, Abbild. ders. 294.
Krystallwachsthum 291, 735, *415; Concentrationsstörungen 320; Erklärung dess. *416; Einfluss der Schwere auf dass. 317; ungleichmäßiges 318.
Krystallzucht 320; Methoden ders. 321.
Kundt'sche Staubfigur *320.
Kupfer, ameisensaures, Mischkrystalle mit Baryt oder Strontian 462; Veränderung beim Erhitzen 216; gepresst *99; Mikrokrystalle *555; Porosität 106; Pseudosublimation *72; mikrochem. Reaktionen *551.
Kupfercalciumacetat, Änderung des chem. Gleichgewichts 609; Änderung des Krystallhabitus 306; reversible Umwandlung 676.
Kupferchlorid, Änderung des chemischen Gleichgewichts 608.
Kupferchlorid-Chlorammonium, Mischkrystalle mit Eisenchlorid 431, mit Kobaltchlorür 434; reversible Umwandlung 669; Zwillingsbildung 408.
Kupferchlorid-Chlorkalium, reversible Umwandlung 670.
Kupferchlorid mit Chlorzink, Sphärokrystalle 383.
Kupferchlorür, Skelettbildung 329.
Kupfereisencyanür, Colloidlösung 559.
Kupferoxyd, Zersetzung *49.
Kupferoxyd-Strontian, ameisensaures, Veränderung der Krystalle durch Belichtung 239, 240.
Kupfersulfid, Colloidlösung 558.
Kupfervitriol, Dimorphie 179; gepresst *100; Skelettbildung 331.

L.

Labrador, Labradorisiren 420.
Lacke 571.
Lamellarpolarisation 447.
Lamellarstruktur 447.
Lamellenbildung 354.
Längsdilatation 109.
Laplace'scher Druck 262.
Laterna magica 28.
Laubsäge 31.
Leadhillit, Umwandlungstemperatur 173; Entstehung von Zwillingslamellen 173.
Legirungen, Vorgänge bei der Bildung 757; von Blei u. Zinn, Untersuchung der Gesammtwärme 762; eutektische, 763; Auffassung der L. als Mischkrystalle 764; Verhalten bei verschiedenen Temperaturen 758; verschiedene 806.
Lehm, Deformation dess. 61.
Leiter, elektrische *357.
Leitung, convektive 825; metallische 824.
Leitungsfähigkeit harter Drähte, Änderung ders. 216.
Leitungswiderstand, elektrischer, Änderung durch bleibende Deformation 84.
Leucit, Bildung 175; Krystallsystem 174; Veränderung durch Wärme 117.
Leydener Flasche, Entladungen auf zart berußten Glasflächen *613.

Licht *354; Absorption 37, Änderung ders. mit der Temperatur 114; Brechungsexponent, Änderung dess. mit der Temperatur 114; Doppelbrechung 37; elektromagnetische Theorie *361; Emanationstheorie *364; Fortpflanzungsgeschwindigkeit 34; Fortpflanzungsgeschwindigkeit für den außerordentlichen u. ordentlichen Strahl 35; Einwirkung auf Flüssigkeiten 850; Veränderung in festen Körpern durch dass. 237, 238; Polarisation 34; Einwirkung auf Silberhaloidsalze bei Photographie 851; Undulationstheorie *364.
Lichtäther 36.
Lichtbild = Daguerrotyp.
Lichtbogen, elektrischer *248, *263; elektromotorische Gegenkraft dess. *325.
Lichtdrucke 238.
Lichtemission von seiten eines Körpers, molekulartheoretisch erklärt *477.
Lichtenberg'sche Figuren 38.
Lichtschwingungen, Amplitude ders. *367.
Limonentetrabromid 213.
Linienelement, Rotation dess. 246.
Linsen 3.
Lipowitz'sches Metall, Erhöhung des Schmelzpunktes 820; Umwandlungserscheinungen 805.
Lithion, traubensaures, Dimorphie 214.
Lithium, mikrochem. Reaktionen *551; paraweinsaures, Polymorphie 591.
Lithiumchlorid, Mischkrystalle mit Eisenchlorid 432; mit Eisenchlorid u. Salmiak 467; mit Salmiak 467; reversible Umwandlung 674; Umwandlungserscheinungen 793.
Longuliten 732, 783.
Löslichkeit 482; Änderung durch Druck 813, 815; Veränderlichkeit ders. bei Flüssigkeitseinschlüssen 610; fester Körper in stark comprimirten und erhitzten Gasen *32; verschiedene nach verschiedenen Richtungen 487.
Lösung 481; chemische 579, 583; gesättigte 481; von festen Körpern *421, von Molekülverbindungen *423, *424; physikalische 579, 583; beim Schmelzpunkt 726; Theorie auf Grund der Molekularthorie 422; übersättigte 626, 619; Bildung ders. 501, 515; Krystallisationsgeschwindigkeit der übersättigten 620; Erklärung der Bildung sehr stark übersättigter *425, *426; untersättigte 616; Verdünnung der L. 583.
Lösungsfiguren, Einfluss der Pressung auf dies. 488.
Lösungsformen 481.
Lösungsgeschwindigkeit 482, 485.
Lösungshof 481.
Lösungsprobe bei Krystallanalysen *561.
Luft, positive Elektrisirung durch glühende Drähte *609; Deformation durch Geschosse *1, Photographie ders. *1.
Luftströme über warmen Körpern *7.

M.

Magnesium, mikrochem. Reaktionen *551.
Magnesium-Ammonium, schwefelsaures, Zersetzungsfiguren 543.
Magnesium-Kaliumsulfat, Mischkrystalle mit -Chromat 462.
Magnesiumplatincyanür, reversible Umwandlung 670.
Magnesiumsulfat, Dimorphie 217; reversible Umwandlung 669; Umwandlungserscheinungen 217; u. Chlornatrium, reversible Umwandlung 678.
Magnetische Eigenschaften der Krystalle, Änderung ders. bei elastischer Deformation 56.
Magnetisches Feld 49.
Magnetisches Verhalten der Krystalle 40.
Magnetismus, Atomtheorie *354; Einwirkung auf Gasentwicklung und Gasausscheidung *129; Einfluss auf verschiedene Metalle 236; Erzeugung des permanenten 235; Einwirkung auf die Struktur der Körper 234.
Makrobüschelentladung *294.
Makrostreifenentladung *294.
Maldometer *545.
Mandelsäure, Dimorphie 207, 208; Sphärokrystalle und Trichitenbildung 387.
Mangan, mikrochem. Reaktionen *551.
Mangancarbonat, Zersetzung *48.
Manganchlorid, Überwachsung mit Chlorkalium 402.
Manganchlorür, Polymorphie 594; reversible Umwandlung 667.
Manganhyperoxyd, gepresst *100.
Mannit, Trichitenbildung 365.
Margariten 732, 782.
Mariotte-Gay-Lussac'sches Gesetz *4.
Marmorplatten, Erleidung bleibender Deformation 60.
Masse eines Körpers *374.
Massenisomorphismus *431.
Massenwirkung, Erklärung auf Grund der Molekulartheorie *466.
Materie, atomistische Constitution *530; dimensionale Eigenschaften *525; strahlende, vierter Aggregatzustand ders. *480.
Mege-Wirkung 96.
Messvorrichtungen, mikroskopische 12.
Metachlornitrobenzol, Dimorphie 200.
Metadichloracetanilid, Mikrokrystalle *543.
Metadinitrobenzol, Dimorphie 203; Mikrokrystalle *542; Überwachsung 402.
Metallausscheidung, elektrolytische 847.
Metalldrähte, eigenartige Ströme bei Deformation ders. *594.
Metallfällungen 517.

Metallkrystalle durch Elektrolyse 517.
Metallniederschläge auf ebenen Glasplatten *298; entstanden durch Zerstäubung der Kathode *298.
Metallvegetationen 849.
Metallverbindungen, Existenz chemischer 757.
Metamerie *399; physikalische 119, *412.
Metanitrobenzoesäure, Polymorphie 588.
Metaphenylendiamin, hemimorphe Krystalle 296; Mikrokrystalle *542.
Metatoluylendiamin, hemimorphe Krystalle 297; plötzliche Verdickung von Trichiten 360.
Methylenjodid, Brechungsexponenten bei verschiedenen Temperaturen *544.
Micellen *397, *485, *598.
Mikrobüschelentladung *290, *293, *294.
Mikrokrystallographie *534.
Mikrolithe 362.
Mikrophotographie 26; Apparat zur Herstellung ders. 142.
Mikroskop, chemisches, von Nachet 8; mit Centrirvorrichtung von Fuess 18, 19; einfaches 3; Einrichtung und Gebrauch 3; umgekehrtes horizontales von Chevalier 123; zu mikrokrystallographischen Untersuchungen 126; photo-elektrisches 28; von Seibert 9; von Zeiss 11; zusammengesetztes 4, 6.
Mikrostreifenentladung *293, *294.
Mikrotom 30.
Milarit, Zwillingsbildung durch Erwärmung 117.
Mineralien, isomorphe Mischungen 422.
Mischkrystalle 420, 509, 655; Verhalten beim Anätzen 656; Bildung ders. 752; Bildung auf Grund der Molekulartheorie *427 ff.; geschichtete 456; Gleichgewicht bei M. 461; Inhomogenität 436; innere Spannungen 454; Verwitterung *57.
Mohs'sche Härteskala 89.
Molekularphysik 1.
Molekulartheorien *340 ff.; Rückblick auf die Hypothesen *481, *482.
Moleküle 33; Anzahl u. Größe *531; Polarisation ders. *356.
Molekülverbindungen, geschmolzene *438.
Molybdän, mikrochem. Reaktionen *551.
Monaden *345.
Monochloressigsäure, Dimorphie 198.
Monochlorkampher, irreversible Umwandlung 664.
Monochrome *405.
Monomethyldioxychinolin, salzsaures, irreversible Umwandlung 663.
Mononitrotetrabrombenzol, Dimorphie 198; mehrfache Schmelzpunkte 693.
Monosymmetrisches System 43.
Monotropie 119, 193, *398.
Moor, mineralischer 169.
Mooskrystalle 224.
Morpholite 634.
Morphotropie 426, *432; physikalische *432.
Multiplikationsprinzip *254.
Musa, hygroskop. Eigenschaften der Krystalloide ders. *186.
Muskelkraft *342.
Myelinformen 522.

N.

Nachwirkung bei Aggregaten 529; elastische *386; in Folge von Temperaturänderungen 103, 532; thermische 782.
Naphtalin, Mikrokrystalle *541.
α-Naphthol, Mikrokrystalle *542.
β-Naphtylphenylamin, Mikrokrystalle *543;
Natrium, mikrochem. Reaktionen *551; amidonaphtalinsulfosaures, Mikrokrystalle *543.
Natriumammoniumracemat, reversible Umwandlung 674.
Natrium-Berylliumfluorid, Polymorphie 590.
Natriumdicarbonat, Zersetzung *48.
Natriumhyposulfid, Dimorphie 213; Schmelzpunkt 213.
Natrium, α-naphtylaminsaures, Mischkrystalle mit den Isomeren 434; Zustandsänderung 599; α-naphtylaminsulfosaures, reversible Umwandlung 670; α- u. β-naphtylaminsulfosaures, Umwandlungserscheinungen 793.
Natriumnitrat, Mischkrystalle mit Ammoniumnitrat 464; u. Baryumnitrat, Erstarren u. Schmelzen 747; u. Bleinitrat, Erstarren u. Schmelzen 746.
Natrium, orthoamidotoluolsulfosaures, Mikrokrystalle *543; pyroantimonsaures, Sphärokrystalle 387; rhodizonsaures, übersättigte Lösung 633.
Natron, Dissociation *16.
Natron, chlorsaures, Ätzfiguren 489; Änderung des Krystallhabitus 305, 306; chlorsaures (bromsaures) u. salpetersaures, Mischkrystalle mit Kali 435.
Natronsalpeter, Skelettbildung 329; Sphärokrystalle 333; Überwachsung mit Kalisalpeter 402; Überwachsung mit Chlorkalium oder Chlornatrium 493.
Natron, schwefelsaures, Dimorphie 171.
Naturerscheinungen, Begriff der Erklärung ders. *342.
Nebelbildung *165, in feuchter Luft *169.
Neigungswinkel 63; der natürl. Böschung 63; bei Bleischrot (Vogeldunst) 63; bei Goldstreusand 63.
Newton'sche Ringe 46, 47.
Nickel, mikrochem. Reaktionen *551; schwefelsaures, quadrat. Mod., Ätzfiguren 490.

Nickelchlorür, reversible Umwandlung 667.
Nickelsulfat, Dimorphie 213; reversible Umwandlung 669.
Niederschläge, amorphe 508, 716; chemische 509; Beobachtung der chem. 512; hygroskop. Eigenschaften der chem. *184; Versuche über Bildung 503; Entstehung 502; Formen 514; Verhalten der gemischten 519; mikroskopische Untersuchung 502; physikalische 519; Theorien 634.
Niederschlagsmembranen 519.
Niob, mikrochem. Reaktionen *553.
Nitrometachlornitrobenzol, Sphärokrystalle 385; Trimorphie 201.
Nitroorthokresol, Dimorphie 203, 204; hemimorphe Krystalle 297; Wölbung von Flächen 308; u. Dinitroorthokresol, Erstarren u. Schmelzen 747.
Nitroorthokresol-Silbersalz, Mikrokrystalle *543.
Nitroorthotoluidin, Änderung des Krystallhabitus 304; Mikrokrystalle *542, *543; Sphärokrystalle 382; Überwachsung 403.
Nitroorthotoluidin-Nitrat, Mikrokrystalle *543, reversible Umwandlung 671; -Sulfat, Änderung des chemischen Gleichgewichts 608; Mikrokrystalle *543; reversible Umwandlung 672; Sphärokrystalle 382.
Niveauflächen der Concentration bei Lösungen 845; N. des Potentials 845.
Niveaulinien im elektrischen Felde 827.
Nobert's Probetäfelchen 14.

O.

Oberflächenenergie 374.
Oberflächenpotential, Gauß'sches 262.
Oberflächenspannung 251; an Schlieren 270; Veränderung durch Niederschlagsmembranen 521.
Objektdrehscheibe 18.
Objektivmikrometer 13.
Objekttisch von Schulze 148.
Obsidianperlit 721.
Öffnungsfunken schwach gespannter Ströme, Wirkung dess. *333.
Öffnungsinduktion *360.
Okulargoniometer 17.
Okularmikrometer 13.
Okularschraubenmikrometer 15, 16.
Öl, Ausbreitung auf stürmischer See, auf Wasser 257.
Opal, Farbenschiller 528; künstliche Bildung 704.
Optischer Apparat zu messenden Versuchen 55, 56.
Optische Axen 34, 35.
Optische Eigenschaften der Krystalle, Änderung derselben bei elastischer Deformation 50, 55, 56.
Optisches Verhalten tordirter Krystalle 56.
Organismen, Aufbau ders. aus Zellen *482; Verhältnisse der einzelligen *519.
Orthoacettoluid, Mikrokrystalle *543.
Orthoquecksilberditolyl, Änderung des Krystallhabitus 304; Mikrokrystalle *543; Monotropie 194; Streckung von Trichiten 376; Zustandsänderung 599.
Ortho- u. Paraquecksilberditotyl, Erstarren u. Schmelzen 747.
Osmose 561, 562; des Alkohols 566; elektrische 833; als Quellungserscheinung 564, 565.
Osmotischer Druck 563.
Oxycamphoronsäure, Polymorphie 588.
Oxymethylen, Sublimation *38.
Ozon, Dissociation *15; Bildung durch das sog. Effluvium *328.

P.

Palladium, Absorptionsfähigkeit für Flüssigkeiten 390; Polymorphie 592; mikrochemische Reaktion *553; Verbrennungserscheinungen *77.
Parachlorchinolinbichromat, Tröpfchenbildung 727.
Parachlorpseudochlorcarbostyril, Zwillingsbildung 411.
Paracyan, Sublimation *38.
Paraffin, Streckung von Trichiten 376.
Paranitrophenol, Dimorphie 201.
Paraphenylchinolin, Mikrokrystalle *543.
Paraphenylendiamin, Dimorphie 177; Mikrokrystalle *542.
Paraphenylendiaminchlorhydrat, Mikrokrystalle *543.
Paraquecksilberditolyl, Wölbung von Flächen 309.
Paratolylphenylketon, Dimorphie 201; Schmelzpunkt 201.
Paratoluidin, salpetersaures, Mikrokrystalle *542.
Particellen *346.
Partikel, Benennung für das theoretisch kleinste sichtbare Krystalltheilchen *896.
Pentamethylleukanilin, Dimorphie 202.
Perlit 720, *602; Dünnschliffe 721; eigentlicher 721; Obsidianp. 721; phorphyartiger 721; Sphärolithp. 721.
Perlitstruktur 716; Erklärung ders. 722.
Perowskit, Zwillingsbildung durch Erwärmung 117.
Pflanzenmembranen, Dichroismus der künstlich gefärbten *485.
Pharaoschlange *75.
Phenylchinolin, Zwillingsbildung 409.
Phenylcrotonsäure, Dimorphie 207.
Phosphoniumbromid u. -chlorid, Dissociation *35.

Phosphor, Veränderung durch Belichten 240; mikrochemische Reaktionen *553; Skelettbildung 328; Sublimation *38; Transformationstension *192.
Phosphorbromid, Dissociation *36.
Phosphordämpfe, Leuchten ders. *478.
Phosphorescenz *66; durch Zusammensammengießen von Niederschlag erzeugenden Flüssigkeiten *613.
Phosphorescenzerscheinungen 240, *391.
Phosphorescenzfiguren *283.
Phosphorescenzlicht, Auftreten dess. *274, *275, *276.
Phosphorpentachlorid, Dissociation *14.
Phosphorsäure, mikrochemische Reaktionen *553.
Phosphorwasserstoffhydrat, Dissociation *36.
Photochemie, Theorie ders. *604.
Photographie mikroskop. Objekte, Vorrichtungen dazu 26.
Photographische Instrumente, Construktion ders. 26.
Phtalophenon, Wölbung von Flächen 307; Mikrokrystalle *542; mehrfache Schmelzpunkte 695; Sphärokrystalle 380.
Phtalsäure, Dimorphie 203; Änderung des Krystallhabitus 303; Sphärokrystalle 382; Wölbung von Flächen 308; Wachsthumsformen 340; Zustandsänderung 598.
Phtalsäureanhydrid, Sphärokrystalle 382.
Physikalische Eigenschaften der Körper 32.
Physik der Energie (mechanische Ph.) 41; der Materie (Molekularphysik) 41.
Piezoelektricität 38, 39.
Pikrate, Explosionserscheinungen *65.
Pikrinsäure, hemimorphe Krystalle 296; Wachsthumsform 340.
Piloten (Hafen-), Einschießung ders. statt Einrammung 78.
Plagioklasplatten, optische Anomalien 794.
Plasmaschlauch, Durchlässigkeit für gewisse Farbstoffe *491.
Plasmolyse *490.
Plasticität 57; des Eises 65; Erklärung der Pl. auf Grund der Molekulartheorie *440; der Körper *389.
Plasticitätsgrenze 76, 77; Messung ders. 83.
Plateau'scher Versuch 252.
Platin, Veränderung beim Erhitzen 216; mikrochemische Reaktionen *553; Verbrennungserscheinungen *76.
Platinchlorid, zweifach, Pseudosublimation *71.
Platin-Iridium, Umwandlungserscheinungen 806.
Platinwasserstoff, Pseudosublimation *72.
Plesiomorphismus *431.
Polarisation, dielektrische 219, 824.
Polarisationsebene, Drehung ders. durch Magnetismus 235.
Polarisationserscheinungen in rasch gekühlten Gläsern 786.
Polarisationsvorrichtungen, mikroskopische 17.
Polarisator 17.
Polymerie, chemische *399; physikalische 119, *412.
Polymorphie 594; verschiedener Mineralien 589.
Polymorphismus, Theorie dess. *404.
Porzellan, Struktur *566.
Potential 42; elastisches 43.
Potentialänderung, Geschwindigkeit ders. maßgebend für den Eintritt der Entladung *605.
Potentialentladungsgefälle *241.
Potentialschwankungen auf den Elektroden *259.
Potentielle Energie 42.
Prägen 58.
Präparirnadeln 30.
Pressung 42; von Bleischeiben 59; einer viereckigen Glasplatte 51; einer Kugel 44; von kugelförmigen Krystallen 66; Pr. durch eine Schneide (Meißel) 81.
Pressungsapparat von Spring 59.
Primordialschlauch *491.
Projektionsapparate, Beschreibung ders. 29.
Projektionsmikroskop 28, 146 ff.; elektrisches 29.
Projektionsokulare 27.
Projektionssysteme 27.
Projektionsvorrichtungen 28.
Protocatechusäure, Verschiebungen durch Abkühlung 73, 214.
Protoplasma *483; Bewegung dess. *488; als Träger des eigentlichen Lebens *492, *522; als Ursache der Reizbarkeit mancher Pflanzen *504.
Protoplasmacirculation als Mittel der Ernährung *500.
Pseudochlorcarbostyril, Dimorphie 209; Übergang in Parachlorcarbostyril 601.
Pseudomorphosen 545, *74; Entstehung 650.
Pseudosublimation *69.
Psilomelan, Widerstand dess. 224.
Pulsirpumpe *605.
Punktsysteme 302, *379.
Pyroelektricität 38.

Q.

Quarz, künstliche Bildung 705; Spannungsvertheilung im Innern 55; Übergang in Tridymit durch Glühen 176.
Quarzplatten, Änderung der inneren Spannung durch Druck 220, erklärt durch Elektrolyse des Quarzes *593; Eintritt elektrischer Polarisation 220; Zeichnungen auf geschliffenen und polirten 99.

Quecksilber, Einsaugung durch Capillarität 546; mikrochem. Reaktionen *553.
Quecksilberbromid, Polymorphie 591.
Quecksilberchlorid, Polymorphie 591; Überwachsung mit Chromchlorid 402.
Quecksilberchlorürammoniak, Zersetzung *47.
Quecksilberdämpfe, Adsorption durch Silber *75.
α-Quecksilberdinaphthyl, Änderung des Krystallhabitus 306; Mikrokrystalle *543; Zwillingsbildung 409.
Quecksilberdiphenyl, Dimorphie 209.
Quecksilberjodid, Dissociation *14; übersättigte Lösung 631; gelbes 167, Aufzehrungserscheinungen 539; rothes 167, gepresst *100.
Quecksilber-Kupferjodid 168; Farbenänderung durch Erhitzen 168; Umwandlungstemperatur 169.
Quecksilberlegirungen, Abkühlungsgeschwindigkeit 760.
Quecksilberoxyd, Farbenänderung durch Erwärmen 170, Zersetzung *47; oxalsaures, Explosion *65; rothes, gepresst *100.
Quecksilber-Silberjodid 169; Umwandlungstemperatur 169.
Quellung 547; chemische Natur ders. 548; von Eiweißstoffen 549; von Protoplasma 549.
Quercontraktion 109.

R.

Randwinkel 255; Änderung dess. 291.
Rasirmesser 30.
Rauch *31.
Rauhreif, Bildung *189.
Rauhwerden des Glases 776.
Raumgittertheorie *379; Bravais-Frankenheim'sche 302.
Reaktion, mikrochemische *546.
Reaktionsgeschwindigkeit 523, 579; Zeitdauer u. Formel 524.
Réaumur'sches Porzellan 774, 776.
Regelation 822.
Regenbogen *160.
Reguläres System 44.
Reibung, innere 58, 241; Coefficient ders. 63; Wirkung ders. bei festen Körpern 235; Entstehung ders. auf Metalloberflächen *101; Aufheben der Übersättigung durch R. *109.
Reibungskraft *342.
Reibungswiderstand, innerer 58.
Reibungswinkel 63.
Reifbalken 347.
Resorcin, Dimorphie 203; hemimorphe Krystalle 298; Mikrokrystalle *542; Sphärokrystalle 381; Tröpfchenbildung 722; Wachsthumsformen 340; Wölbung von Flächen 307.
Rhodanammonium, Änderung des chem. Gleichgewichts 606.
Rhombisches System 44.
Richtungskörperchen im Ei *515, *525.
Ritzen, fünf Arten dess. 88.
Rohrbach'sche Flüssigkeit 525.
Rose'sches Metall, Umwandlungserscheinungen 802, 803.
Rubidium, mikrochem. Reaktionen *550.
Rubidiumdichromat, Polymorphie 592.
Rubidiumlithiumsulfat, Dimorphie 214.
Rubin, irreversible Umwandlung 665.
Ruß *31.

S.

Saiten, Spannung ders. 104, Veränderungen der Tonhöhe 104.
Salicylsäure, Schichtbildung bei Lösung 728.
Salmiak, Mischkrystalle mit Eisenchlorid 427, Eisenchlorür 428, Kobaltchlorür 432, Manganchlorür 429, Nickelchlorür 430, Roseokobaltchlorid 433; Skelettbildung 327; Wechsel der Wachsthumsrichtungen 342; Überwachsung mit regulärem u. rhomboedr. salpeters. Ammoniak 402, mit Cadmiumchlorid 401, mit Chlorcalcium 402, mit Hydroxylaminchlorhydrat 402.
Salmiakkrystalle, explosive 455.
Salmiakpulver, gepresst *100.
Salpeter 161; Dimorphie 162; gepresst *100; Umwandlungstemperatur 162; Zustandsänderung 595; mit salpetersaurem Ammoniak, Streckung von Trichiten 375.
Salpetersäure, Dissociation *15; mikrochem. Reaktionen *553.
Salz, primäre Zersetzung dess. in Salzlösungen 838.
Salze, Adsorption aus Lösungen 578; Bindung löslicher durch den Erdboden 570; Constitution der in ihrem Krystallwasser geschmolzenen *438; wasserhaltige Zersetzung *49.
Salzsäure, Dissociation *15; D. durch Funkenentladung *330.
Sand, Ausfluss desselben aus einer Öffnung 63; nasser und trockner, Deformation dess. 62; Bewegung beim Fließen 62; Gleiten dess. 63; Schichtungslage nach der Verschiebung 62.
Sättigungsgebiet 617.
Sättigungspunkt 616; Änderung dess. 813; verschieden für verschiedene Krystallflächen 642.
Sättigungspunkte, mehrfache 636, *187.
Sättigungspunkterniedrigung einer Lösung *199.
Sättigungstemperatur 609.
Schallgeschwindigkeit bei sehr starker Luftverdichtung *3.

Schallwellen, Fixirung durch Photographie *612; Sichtbarmachung mittelst des Schlierenapparates *612.
Schatten, elektrische *309; Einfluss der Verdünnung des Gases *310.
Schattenbilder, elektrische, Fixirung ders. *311.
Schichtenknickungen 64.
Schichtkrystalle 393; Bildung auf Grund der Molekulartheorie *427.
Schiebung, einfache 72.
Schießbaumwolle, Explosionserscheinungen u. -geschwindigkeit *64.
Schießpulver, Verbrennungsfiguren *60.
Schlacken, mikroskop. Untersuchung ders. *565, *566.
Schlagfiguren, Erzeugung ders. 85.
Schleim, Definirung dess. 488; Möglichkeit der Tropfenbildung bei dems. *490.
Schlieren in der Nähe von Luftblasen durch Anätzen deutlich gemacht 723.
Schlierenapparat 10.
Schließungsinduktionsstrom *360.
Schmelzen *140; unter Lösungsmitteln 737; Erklärung auf Grund der Molekulartheorie *434.
Schmelzflüsse, beschränkt mischbare 752; unbeschränkt mischbare 739.
Schmelzprobe bei Krystallanalysen *558.
Schmelzpunkt 682; Änderung 819; Ä. durch Druck 822; Erhöhung und Erniedrigung 820.
Schmelzpunktsänderungen durch amorphe Zumischungen 765.
Schmelzpunkte, mehrfache 678.
Schmelzungserscheinungen bei einseitigem Druck 823; Erklärung auf Grund der physikal. Isomerie *441 ff.
Schmelzungsprocess 683.
Schmiedeeisen, Krystallinischwerden 809.
Schnee, Zusammensetzungsfiguren *569, Abbild. *570, *571.
Schneeflocken, Zwillingsbildung 412.
Schneeformen, Übergänge der verschiedenen in einander *575.
Schneesterne, Zusammensetzung ders. *574.
Schneidmaschine 30, 31.
Schraubenmikrometer 14.
Schubfestigkeit 58.
Schubkraft 76.
Schusterpech, Erleidung bleibender Deformation 60.
Schwarzpulver, Bestandtheile *60; Explosionserscheinungen *63; Explosionsprodukte *62.
Schwefel, Dissociation *15; Entglasung 707; gepresst *100; übersättigte Lösung 632; mikrochemische Reaktionen *553, dritte Modifikation 195; mehrfache Schmelzpunkte 693; Schmelztemperatur 180; Streckung von Trichiten 375; Transformationstension *194; Tröpfchenbildung 729; Umwandlung durch Druck 140; Umwandlungserscheinungen 179; U.-Geschwindigkeit 181, 182; U.-Temperatur 195.
Schwefelantimon, Colloidlösung 558.
Schwefelarsen, Colloidlösung 558.
Schwefelkupfer, Dimorphie 170; Pseudosublimation *73; Umwandlungstemperatur 170.
Schwefelmetalle, Widerstand ders. 224.
Schwefelquecksilber, Dimorphie 169.
Schwefelsäure, Dissociation *14; mikrochem. Reaktionen *553.
Schwefelsäureanhydrid, mehrf. Schmelzpunkte 695.
Schwefelsilber, Dimorphie 169; Umwandlungstemperatur 169.
Schwefelwasserstoffhydrat, Dissociation *36.
Schweflige Säure, Dissociation durch Funkenentladung *331; Pseudosublimation *70.
Schwefligsäurehydrat, Dissociation *37.
Schweizer'sche Lösung 560.
Schwerkraft *342.
Schwerspath, Änderung dess. durch thermische Ausdehnung 114.
Selbstentladung eines Condensators 221.
Seele, Existenz ders. *529.
Seitenentladung nach der Luft *236.
Selen, colloidale Lösung 852; Colloidzustand 559; Dimorphie 214; Dissociation *15; Entglasung 707; mikrochem. Reaktionen *553.
Selenwasserstoff, Pseudosublimation *71.
Selenzellen, Änderung ders. im Dunkeln 239.
Sieden *141.
Siedepunktsbestimmung *144.
Siedeverzug von Wasser 244.
Siedeverzüge, Aufhebung ders., molekulartheoretische Erklärung *475; als Hindernis bei mikroskop. Versuchen *152.
Silber, elektrolytische Fällung 216; Veränderung beim Erhitzen 216; Mikrokrystalle *556; mikrochem. Reaktionen *553; Wandern durch Krystalle 225.
Silber, chlorsaures, Mischkrystalle mit Kaliumchlorat, mit chlorsaurem Natrium 466, 790; Zustandsänderung 599.
Silber, salpetersaures, Sphärokrystalle 383; Wechsel der Wachsthumsrichtungen 341.
Silbercarbonat, Zersetzung *48.
Silberdendriten, Entstehung ders. durch Elektrolyse 229.
Silberfädchen, Fortkriechen ders. auf Jodsilber 229; Wärmeerzeugung bei der Wanderung 231.
Silberkrystalle, spiralig gewundene 224.

Silbernitrat 163; Umwandlung 164.
Silbernitrat, Mischkrystalle mit Ammoniumnitrat und Natriumnitrat 753, mit Natronsalpeter 465, 790; u. Baryumnitrat, Erstarren u. Schmelzen 747; mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber, Erstarren u. Schmelzen 746; u. Kaliumnitrat, Vorgänge beim Schmelzen 756.
Silberoxalat, explosive Zersetzung *65.
Silberoxyd, Zersetzung *48.
Silbersalze, mikrochem. Veränderungen *537.
Silberspiegel, Herstellung ders. 518.
Silbersulfat, Zersetzungsfiguren 535.
Silicium, Entglasung 713.
Siliciumfluorid, Pseudosublimation *70.
Siliciumphosphat, Polymorphie 592.
Skelettbildung, typische Fälle 332; Fernewirkung als Ursache 333, 336; Gesetz 326; der Krystalle molekulartheoretisch erklärt *340; Ursache 336.
Skioptikon 28.
Sonnenmikroskop 28.
Sonnenstein 419.
Spaltbarkeit 76 ff.
Spaltungsebenen 79 ff.
Spaltungsrhomboëder 71.
Spannung, elastische 42, 57; hohe 77; innere bei Krystallen 94, 390; Größe 50; Erscheinungen bei Kautschuk 51; beim Pressen eines kugelförmigen Körpers 81; Vertheilung 50, 51, 55.
Spannungsellipsoid 52.
Spannungserscheinungen bei Quellung 552.
Spannungsgrenze, Erhöhung ders. 85.
Spannungslinien, Änderung des Verlaufs ders. 80.
Spannungsrichtungen 51.
Spannungsrückstände 93 ff.
Spannungsverhältnisse eines Krystalles 49, 50.
Spannungszustand, Zustandekommen dess. in einem Krystall 450.
Spektra, molekulartheoretische Erklärung der Entstehung *479.
Spektralokular von Abbe 23, *545.
Spektralpolarisator 24, 37, *545.
Spektralvorrichtungen 22 f.
Spermatozoiden, Eindringen ders. in Eizellen *514.
Sphärokrystalle 379; Entstehung ders. 388.
Sphärolitperlit 721.
Springfedern von Stahldraht 97.
Sprödigkeit 77.
Sprünge, Verlauf in verschiedenartig deformirten Körpern *584.
Stahl, Elasticitätsgrenze 812; Änderungen der Elasticitätsgrenze durch Erwärmen 812; Recalescenz *603; Wärmeleitungsvermögen 809.
Stärke, gepresst *100.
Stative 3.
Staubtheilchen in der Luft, Anzahl ders. *167.
Stauchen eines Stabes 58.
Stearin, Monotropie 196.
Steighöhe, capillare, Änderung mit der Temperatur *209; in der Nähe des kritischen Punktes *210.
Steighöhen in Capillaren 289.
Steinkohle, gepresst *100.
Steinsalz, opt. Anomalien beim Pressen 95, Schlagfiguren 87; Spaltungsflächen 82; Spannungsvertheilung 55.
Steinsalzplatte, bleibende Doppelbrechung infolge Durchbohrens 94; infolge Erhitzens 116.
Steinsalzsäulchen, Compression ders. 66.
Stilbendichlorid, mehrfache Schmelzpunkte 694; Trimorphie 206.
Stoffänderung durch Deformation 72 ff.; durch Compression 109.
Strahl, außerordentlicher 35; ordentlicher 35.
Strahlbildung 248, 249.
Strecken eines Stabes 58.
Streifenentladung *248, *257; Einfluss des Elektrodenabstandes *291; Einfluss der Elektrodenform *277, *281; Einfluss der Elektrodensubstanz *304; in Geißlerschen Röhren *268; Einfluss magnetischer Körper *318, der Natur des Gases *321, von Strömungen in Gasen *326, der Temperatur *324.
Ströme, hochgespannte, Apparat zum Experimentiren mit dens. 836.
Strömungslinien, Einfluss der Inhomogenität auf den Verlauf ders. 61; in Tropfen *499.
Strontian, chromsaurer, Sphärokrystalle 386.
Strontian, essigsalpetersaurer, Veränderungen der Krystalle durch Belichtung 240; Änderung des Krystallhabitus 305.
Strontian, salpetersaurer, Leuchten beim Krystallisiren 219.
Strontian, schwefelsaurer, Zersetzung *48.
Strontium, salpetersaures u. unterschwefelsaures, Ätzfiguren 489.
Strontiumsulfat, Zersetzung *48.
Strukturanalyse *564.
Strukturanomalien der Krystalle 354; zurückführbar auf Krümmung u. Gliederung von Trichiten 367.
Strychnin, Mikrokrystalle *542.
Styphninsäure, Dimorphie 202; hemimorphe Krystalle 299; Mikrokrystalle *541; Trichitenbildung 356; reversible Umwandlung 672.
Sublimat u. Quecksilberjodid, Erstarren u. Schmelzen 748.
Sublimation *37.
Succinylobernsteinsäureester, Mikrokry-

stalle *543; Mischkrystalle mit Chinondihydrodicarbonsäureester 469.
Sulfoharnstoff, Überwachsung 404.
Symmetrieaxen der Krystallsysteme 44.
Symmetrieebenen der Krystallsysteme 44.
Sylvin, Ätzfiguren 490; Erscheinungen beim Pressen 94; Schlagfiguren 87.

T.

Tabashir 507.
Tagmen 520, 525, *397, *485, *598.
Tantal, mikrochem. Reaktionen *553.
Tauriscit 179.
Tautomerie *402.
Tellur, Entglasung 713.
Tellurige Säure, Polymorphie 590.
Tellurwasserstoff, Pseudosublimation *71.
Temperatur gleicher Löslichkeit 665.
Temperaturregulator, Reichert'scher 152.
Terpentetrabromid, mehrfache Schmelzpunkte 694; (III), Überwachsung 403.
Tetartoëdrisches System 44.
Tetragonales System 44.
Tetramethylammoniumchlorid, Aufzehrungserscheinungen 539; Sphärokrystalle 381; Überwachsung mit Tetramethylammoniumchlorid 401, mit Tetramethylammoniumjodid 401.
Tetramethyldiamidotriphenylmethan, Entglasung 708; Mikrokrystalle *541; Wölbung an Flächen 309.
Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester, Mikrokrystalle *543; Mischkrystalle mit Chinondihydroparadicarbonsäureester 479, mit Dioxychinonparadicarbonsäureester 478, 765, mit Succinylobernsteinsäureester 479.
Thallium, traubensaures, Polymorphie 591.
Thalliumchlorid, Mischkrystalle mit Salmiak und Eisenchlorid 432; Wechsel der Wachsthumsrichtungen 341.
Theilung von Pflanzen und Bildung neuer Exemplare *520.
Theilungen auf Glas 98.
Thermoelektricität 38, 57.
Thermomagnetischer Effekt 237.
Thermostrom 57.
Thermometerkugeln, innere Spannung nach dem Abkühlen 783.
Thonerde, Colloidlösung 557; gepresst *100.
Thorium, mikrochem. Reaktionen *553.
Thymol, Dinitrobrombenzol u. Azobenzol, Erstarren und Schmelzen 747.
Tinktionsmethoden 571, *546.
Titansäure, Trimorphie 215; Umwandlungserscheinungen 215.
Tod, Moment dess. *520.
Torf, gepresst *100.
Toluylendiamin, Änderung des Krystallhabitus 303; Mikrokrystalle *542; Wölbung von Flächen 308.
Topas, Veränderung der Krystalle durch Belichtung 240.
Topler'sche Luftpumpe *243.
Torsion von Prismen 49.
Torsionswage 49.
Trägheit, Gesetz der *343.
Trägheit der Krystallflächen 648.
Transformationstension *42, *192.
Tribenzhydroxylamin, Schmelzpunkte 260; Sphärokrystalle 382; Trimorphie 210; Umwandlungserscheinungen 210.
Trichiten, Bildung 354, *419, *420; Entstehungsursache 360; gegliederte 366; Geschichte des Wortes 361; Ursache der Gliederung u. Krümmung 363; Streckung 374; plötzliche Verdickung 360.
Tridymitblättchen, werden durch Erhitzen optisch einaxig 176.
Trinitrometakresol *49; Dimorphie 204; Mikrokrystalle *542; Tröpfchenbildung 727.
Trinkwasser, mikrochemische Analyse *536.
Triphenylbismuthin, Dimorphie 209.
α-Triphenylguanidin, Entglasung 708; Sphärokrystalle 199.
Triphenylmethan, Dimorphie 202; Änderung des Krystallhabitus 305; hemimorphe Krystalle 297; Mikrokrystalle *541; Sphärokrystalle 386; Skelett 340; Streckung von Trichiten 378; Tröpfchenbildung 727; Überwachsung 403; Wölbung von Flächen 307; Zustandsänderung 600; Zwillingsbildung 409.
Tröpfchenreibung *105.
Tropfen, Erscheinungen bei mit der ganzen Oberfläche mit der Luft in Berührung befindlichen Tr. 276; halbbegrenzte 270; verschiedene Formen ders. beim Einfallen in Flüssigkeiten 283, 284 (Abbild.); stillstehende 250.
Tropfenformen 251, *154.
Tropidin-Platinchlorid, Polymorphie 588.
Turgorkraft *485.
Turmalin, pyroelektrische Eigenschaften 38; Spannungsvertheilung 55.
Turmalinplatten 37.

U.

Überführung 840; bei geschmolzenen Salzen 842.
Überführungserscheinungen 843.
Überführungszahl 841.
Überhitzung 187.
Überkühlung 187.
Übersättigungszustand beim Sieden von Flüssigkeiten *153.
Überschmelzung 698.
Überwachsung, regelmäßige bei Mineralien 395.
Umlagerung, dadurch entstandene Flächen 68; durch Licht 240.

Umlagerungen, molekulare, beim Auflösen *600.
Umlagerungserscheinungen 72.
Umsetzung, umkehrbare 581.
Umsetzungsgeschwindigkeit 583.
Umwandlung befeuchteter Körper 662; irreversible 662; reversible 665.
Umwandlung der Modifikationen metallischer Substanzen durch Lösungsmittel *603.
Umwandlung der Modifikationen nichtmetallischer Substanzen durch Lösungsmittel 844.
Umwandlungserscheinungen, Ähnlichkeit ders. mit elastischen Deformationen 76, *411, *505.
Umwandlungsgeschwindigkeit, Einfluss auf chem. Krystallwachsthum 624; Maximum ders. 192.
Umwandlungstemperatur enantiotroper Körper 187.
Umwandlungsvorgang, Umkehrbarkeit dess. 193.
Undulationstheorie des Lichtes 36.
Unipolarinduktion *355.
Universalapparat, Groth'scher 149.
Unregelmäßigkeit der Krystallformen 317.
Unsterblichkeit *520.
Untersalpetersäure, Dissociation *13, *137.
Uran, mikrochem. Reaktionen *553.
Uranglimmer, Schlagfiguren 87.
Urmaterie 511, 512.

V.

Vacuumflasche *254.
Vanadium, mikrochem. Reaktionen *553.
Verbindung, chemische 232, *391; Eintheilung 604; chemische, in Bezug auf die Wirbeltheorie *394; »lockere« chemische 603, *648.
Verbindungen, chemische u. physikalische 510; Unterschied von molekularen u. atomistischen *469.
Verbrennung fester Körper *66.
Verbrennungsfiguren *68.
Verbrennungspseudomorphosen *74.
Verdampfung *139; Molekulartheorie *471.
Verdampfung und Dissociation, Analogie *38.
Verdampfungsgeschwindigkeit *141; in vertikal stehenden Röhren *142.
Verdichtung, permanente 104; der Metalle durch Compression 105.
Verdunstung bei kleiner Oberfläche *143.
Verflüchtigung fester Körper *33.
Verflüssigung der Gase, Apparat zur Demonstration ders. 816.
Vergiftungen, mikroskop. Nachweis *537.
Verschiebung, elektrische, im Gegensatz zur Deformation eines elastischen Körpers *357.
Verschiebungselasticität, Definition 106, *414.
Verschiebungsrichtung 63.
Verwachsungen, regelmäßige 393.
Verwandtschaft, chemische, als Massenanziehung aufgefasst *392.
Verwitterung, Krystallisationserscheinungen bei ders. *51; der Krystalle *43, *50; Verhinderung der V. *51.
Verwitterungsellipsoid *52.
Verwitterungsfiguren *52; Unterschied von den Ätzfiguren *57.
Verwitterungstension *195.
Verzweigung der Krystalle 378, 379.
Vierfachbromkohlenstoff, Dimorphie 178.
Viskosität 58, 241.
Vivianit, Schlagfiguren 87.
Volumelasticität 104 ff., *414; Definition ders. 106.

W.

Wachs, Sphärokrystalle 387.
Wachsthum, chemisches u. physikalisches 623.
Wachsthumsgeschwindigkeit 625; Herabminderung 625; verschiedene bei Krystallflächen 390.
Wachsthumsrichtungen, Wechsel ders. 340.
Wachsüberzüge *484 (Note).
Wanderungen von Flüssigkeiten beim Durchleiten des elektrischen Stromes 831.
Wärme *368.
Wärmeentbindung bei Bildung von Mischkrystallen 651.
Wärmegleichgewicht *389.
Wärmeleitung 37.
Wärmeleitungsfähigkeit, Methoden zur Bestimmung 38.
Wärmetönungen 579.
Wärmevertheilung in Kupfer, Änderung durch Magnetismus 237.
Wasser, auflösende Wirkung auf Glas *181; bei hohen Temperaturen *182; specifische Dichte bei verschiedenen Temperaturen 687.
Wasserdampf, Dissociation *12.
Wasserdunst, Zusammensetzung dess. *155.
Wasserhammer 244.
Wasserhaut *169, *175; auf Gläsern *75; temporäre, Gewicht u. Ursache *177.
Wasserstoff, Diffusion *82.
Weinsäure, mikrochem. Reaktionen *553.
Wellenbesänftigung durch Öl 258.
Wellenbildung, Verhinderung ders. durch Öl 259.
Wellenfläche 34, 35, 36; doppelte 34.
Widder, hydraulischer *605.
Widerstand, Änderungen beim Durchleiten des elektrischen Stromes 830.
Widerstandsschraube 835.

Wiederbildung verlorener Gliedmaßen molekulartheoretisch erklärt *523.
Wind, elektrischer *226; Geschwindigkeit *230.
Wirbel, Entstehung ders. 248.
Wirbelartige Strömungen in Tropfen 275.
Wirbelatome *374 (Note).
Wirbelbewegung 247, 356; Literaturzusammenstellung *594.
Wirbelbewegungen in Tropfen *499.
Wirbelfaden 247.
Wirbelformen 282.
Wirbelhypothese der Materie *372.
Wirbellinie 247.
Wirbelringe 247; Entstehung u. Veränderungen ders. beim Eintropfen einer Flüssigkeit in eine andere 281 (Abbild.), 282; hinter der Schusslinie *4; in Tropfen *499.
Wirbel von Wirbeln 247.
Wismuth, gepresst *99; künstl. Zwillingsbildung 69, 71.
Wismuthglanz, Gleitflächen 67.
Witherit, Zwillingsbildung durch Erwärmung 117.
Wölbung von Flächen 307.
Wölkchen hinter dem Projectil nach dem Schuss *3.
Wolfram, mikrochem. Reaktionen *554.
Wood'sches Metall, Erhöhung des Schmelzpunktes 820; Umwandlungserscheinungen 802, 805.
Wurmröhren in Krystallen *130.

Y.

Young'sche Spannung 262,
Yttrium, mikrochem. Reaktionen *554.

Z.

Zähigkeit 58.
Zeichenapparat 25.
Zellbildung, freie *510.
Zellen, künstliche 520; Recept zur Herstellung *597; Versuche über Bildung ders. *598; Turgorkraft (osmotischer Druck) in dens. *495.
Zellformen, Ähnlichkeit mit anorganischen Gebilden *483.
Zellhaut *483.
Zellkern *483, 505; dessen Funktion bei Chitinausscheidung *506; Theilung dess. *508.
Zellkerne, lebende, künstliche Färbung ders. *506.
Zellmembranen, Wachsthum durch Apposition *486; durch Intussusception *485, *486.
Zellsaft *483.
Zellenwachsthum verglichen mit Krystallwachsthum *538.
Zellwand, Porosität *485.
Zerquetschungsmomente *61.
Zersetzung, primäre und sekundäre 837.
Zersetzungsfiguren 535, 541.
Zerspringen der Krystalle 393.
Zertheilen der Präparate 30.
Zimmtsäure, Dimorphie 208; Streckung von Trichiten 377.
Zink, gepresst *99, Mikrokrystalle *555; Umwandlungserscheinungen 216.
Zinkblende, Zwillingsbildung durch Erwärmung 117.
Zinkoxyd, Pseudosublimation *70.
Zinksulfat, Dimorphie 217; reversible Umwandlung 669.
Zinn, gepresst *99; mikrochem. Reaktionen *554; rhombisch krystallisirende Modifikation 183; Umwandlungen bei Temperaturänderungen 182.
Zinnchlorid und Chromchlorid, reversible Umwandlung 679.
Zinnlegirungen, Umwandlungserscheinungen 802.
Zinnoxyd, Pseudosublimation *71.
Zinnsäure, Polymorphie 590.
Zirkonium, Polymorphie 593; mikrochem. Reaktionen *554.
Zirkonlampe 29.
Zubereiten der Objekte, Vorrichtungen dazu 29.
Zucker, Entglasung 714.
Zuckerkrystalle, Herstellung großer 323.
Zugfestigkeit 58.
Zugspannung 76, 80.
Zusammenpressen zwischen zwei Platten 59.
Zusammenschweißung feuchter Pulver durch hohen Druck *603.
Zustandsänderung, chemische u. physikalische 595, 605; unter Einfluss der Wärme 605.
Zustandsänderungen fester Körper 41; flüssiger Körper *345; gasförmiger Körper *1, *340.
Zwillinge, polysynthetische 412; Störung der regelmäßigen Struktur 416.
Zwillingsbildung 407, 412; durch Druck 67, 69, 70, 71, 118; durch Erwärmung 117; durch Zug 118; künstliche 69, *583; im Mineralreich 449; Erklärung auf Grund der Molekulartheorie *428; Einfluss der Viskosität 415.
Zwillingsgrenze, angebliche Verschiebung ders. 118.
Zwillingsstruktur, Theorie *406.
Zwischenschichten, gallertartige 513.

Autorenregister.

(Die mit * bezeichneten Seitenzahlen beziehen sich auf den 2. Band.)

A.

Abat 285.
Abbe 5, 6, 24, 25, 26.
Abel *59, *60, *63, *64.
Abich *576.
Abraham *483.
Abria *322.
Achard *151.
Adams 236, 238, 709.
Adanson *576.
Aggiunti 259, *10, *166, *167, *189.
Alexejeff 728, 729, 738, 739, 752.
Allen 518.
Altmann *482.
Amagat 41, 109, 819, 820, *200, *201, *202.
Amat 213.
Ambronn *485.
Amici 5, 7.
Amontons *103.
Ampère *367, *376, *395.
Anderssohn *353.
André *48.
Andrews 848, *37, *208, *212, *214, *215, *216, *240, *474.
Ångström *125, *583.
Ansdell *219.
Antolik *287.
Arago 96.
d'Arcet 802.
Aristoteles 257, 259.
Armstrong 186, 833.
Aron 42, 43, 44.
Arons 824, *264.
Arrhenius *339, *454, *594.
Arzruni 205, 365, 393, 469, 472, 655, *429.
Assmann *159, *167, *189.
Atkinson 96.
van Aubel 236.
Auerbach 236, *509.
Augustin 186.
Avenarius *202, *208, *216, *218.
Avogadro *463.
Ayrton 96.

B.

Babinet 96.
v. Babo 172, *103, *105, *123, *143, *197, *211.
v. Baeyer *402.
Baker *84.
Balfour *525.
Ballowitz *515.
Balthasar 13.
van Bambecke *516.
Baranetzky 557.
Bardsky *463.
Barentin 342.
Barett 183, 809, 811.
Barlow *615.
Barthélémy *576.
Barthold *494.
Bartoli 485, 786, 829, *6, *187, *209, *222.
Barus 236, 786, 787, 808.
de Bary *484, *530.
de la Bastie 784.
Battelli 236, 764, 820.
Baudrimont 811.
Bauer 66, 82, 783.
Baumeister 41, 109.
Baumgarten 41.
Baumhauer 68, 172, 175, 394, 459, 488, 489, 492, 500, 592, *334, *597.
Baur *586.
Bauschinger 83, 97, 812.
Bazarow *393.
Beaumont, Élie de 61.
Beccaria *230, *281.
Beckenkamp 41, 48, 113, *56, *376.
Becquerel 170, 184, 303, 513, 518, 811, 833, 849, 851, *120, *240, *305.
Becquerel, Ed. *223, *276.
van Beek 260.
Bède 286, 549.
Beer 40, 42, 256, 286.
Beetz 223, 224, 236.
Behrens 336, 374, 527, 535, 570, 592, 625, 784, 785, 787, *546, *548, *549, *553, *555, *566, *568.
Bellati 159, 162, 167, 169, 236, 789, *586.
Belli *281, *285.
van Bemmelen 569, 570, *183.
Benecke 26.
van Beneden *515, *516, *525.
Benedict 260, 280.
Ben-Saude 445, 446, 449, 450, 451, 453, 490.
Bentley *348.
van Bergen 260, 280.
Berger *157, *165, *166, *576, *581.
Bergmann *377, *392.
Berliner *72, *604.
Bernoulli, D.*434, *459, *461.
Bernstein *498.
Berres 26.
Bersch 668.
Berson *586.
Berthelot 245, 581, 585, 682, 750, 757, 787, 852, *16, *19, *26, *27, *28, *29, *30, *48, *59, *63, *65, *66, *76, *116, *117, *132, *137, *330, *332, *392, *428, *429, *456.
Bertin 96, 235, 533, *544.
Bertrand 20, 21, 449, *175, *529.

Bertsch 26.
Berzelius 164, 218, 587, 594, 622, 728, 799, 840, *42, *108, *109, *158, *398, *449, *451, *454, *456, *457.
Bessel-Hagen *176.
Bettendorf *43.
Beudant 175, 482.
v. Bezold *594.
Bianchi *59.
Bianconi 64.
Bichat 675, *238, *240.
Bickerton *240.
Bidwell 239.
Bjerknes *363, *386.
Biewend *98.
Bineau *463.
Biot 175, 260, 280, 285, 437, 438, 441, 447, 450, *237.
Bischof 775.
Blagden *197.
Blake *222, *226.
Blasius 96, 112, 490, 499, 541, 542, *52, *53.
Bleekrode 827, 839, 840.
Blochmann *525.
Blomstrand *469.
Blondlot 253, 834, *72, *224.
Bloxam 591.
Blumenbach *529.
Blumtritt *84.
Bodazewski *5.
Bodewig 56, 201, 588.
Boisgiraud 260, 280.
du Bois-Reymond, E. 830, 833, *83, *119, *349, *353, *509.
du Bois-Reymond, P. 248, 250, 261, 262, *348.
Bokorny *495.
Bolliger *353.
Boltzmann 219, 220, *320, *461, *463, *478, *480.
Bolzenhart *569.
Bombicci *602.
Bonnet 256.
Bontemps 787, *173.
Bordet *36.
Borelli 285, *368.
Borgmann 219, *224, *239.
Bořitzky *546, *549, *555.
Born *511.
Boscovich *462.
Bostok *151.
Botkin 557.
Bötsch *29.
Böttger 256, 514, *11, *39, *78, *332.
Böttinger *34.
Bottomley 83, 823, *176, *255, *585.
Boué *576.
Bouis 750.
Bourgeois 590, *546.
Boussingault *48.
Boutigny *334.
Bouty 582, 586.
Boveri *517.
Boyle *200, *256.
Brame 238, *83, *194.
Brande *240.
Braun 101, 224, 614, 687, 815, *225, *241, *320, *552, *594, *604.
Brauns 55, 94, 115, 117, 367, 370, 391, 437, 443, 444, 446, 449, 450, 451, 455, 456, 461, 490, 655, *544.
Bravais 55, 414, *160, *161, *379, *381, *390, *395, *404.
Breithaupt 45, 395, *569.
Brenken *49.
Brennecke 353.
Brerton *66.
Bresson *586.
Brewster 4, 16, 17, 38, 55, 96, 175, 256, 388, 437, 438, 488, 533, *377, *544, *569.
Brezina 68, *390.
Brinell 808, *586.
Brioschi *379.
Brisson *129.
Brix *103.
Brodi 180, 191.
Brögger 70.
Broughton 256.
Brown, R. 264.
Brownring 257.
Brucke 522, 562, *163, *164.
Brügelmann 763, 764, 775, *556, *557, *566.
Brugnatelli 260, 280, *580.
Brunhes 560.
Brunner 285, 821, *209.
Brustlein *129.
Buch, L. v. *580.
Buchanan 744, *223.
Buchholz *195.
Buchner 724.
Bücking 55, 56.
Bückmann *264, *283.
Buff 223, 282, 840, *241, *431.
Buffon *392.
Bunsen 349, 815, 820, *17, *18, *19, *21, *29, *60, *176, *177, *182, *335, *336, *392, *457.
v. Burg 186.
Busch, M. *309.
Bütschli *509, *515, *518.
Buys-Ballot *393.

C.

Cagniard de la Tour 41, 78, 109, 255, *202, *207, *209.
Cahours *14.
Cailletet 816, 818, *18, *36, *37, *82, *129, *132, *133, *134, *195, *210, *215, *216, *219.
Calderon 21.
Campbell *506.
Cannizzaro *463.
Canton 38, *305.
Cardiani *227.
Carey Lea 631, *585.
Carius *15.
Carnelly *191.
Carnoy *509.
Caron 186, 808.
Carradori 260, 280.
Casamajor 280.
Case, W. 679.
Catalan 256.
Cathrein 379.
Cauchy 42, 246, *367, *372.
Cauderay 256.
Cavallo *254.
Cazeneuve 664.
Cazin *479.
Challis *363.
Challon *66.
Chancel 614.
Chantard 256.
Chaperon 483.
Chappuis *84, *176.
Charault *222.
Chatelier 860.
Chetwynd 258.
Chevalier 5, 7, 123.
Chevreul 291, 578, 749.
Chiozza *175.
Christiansen 590, 614, 748, *208, *405, *591.
Christison 724.
Christoffel 338.
Cigna *254.
de Cizancourt 766.
Clairaut 251, 285.
Clark *9, *134, *209.
Clarke *569.
Clausius *162, *163, *164, *165, *370, *436, *451, *453, *460, *461, *462, *463, *471, *473.
Clebsch 42.
Clémendot 814.
Cloetta 556.
Cohen 379, *212.
Cohn 520, *494.
Cohn, E. 824.
Coleman 264.
Collins 224.

Colson *73.
Commines de Marsilly *371.
Considère 85.
Cooke 171, 217.
Cooper 29.
de Coppet 666, 740, *197, *426.
Coquillon *78.
Cornelius *158, *345, *353, *576.
Cornu 41, 99, 109, *337.
Coromilas 41, 66, 87, 300.
Cotta, B. v. *569.
Coulier *166.
Coulomb *101, *103, *222, *223.
Coventry 13.
Crafts 783, *15.
Craig 247, *62.
Cramer *491.
Credner 306, 462, 631.
Crell 798.
Cremona *379.
Crookes 512, *267, *276, *285, *304, *312, *314, *480.
Cross *325.
Crosse *232.
Crova *83.
Crystal *232.
Cunäus *248.
Cunnington *285.
Curie 38, 300, 666, *381, *418.
Cuthbertson *240.

D.

Daelen 773.
Daguerre *171.
Dahlander 104.
Dalencé 749.
Dallas 389.
Dalton *371, *391, *392, *463.
Damien 687.
Damour 215.
Dana, E. S. 397, *395, *431, *537.
Dana, J. D. *377.
Dana, J. S. *569.
Dancer 26, 268.
Daniel 840.
Daniell 484.
Daranne 851.
Darapsky *482.
Dardenne 260.
Darwin, Ch. *492.
Daubrée 70, 590, 704, 811, *60, *68, *69, *71, *182, *185, *187, *529, *584, *585, *602.
Davy *19, *21, *31, *248, *334, *369, *415, *461.
Dawidow 286.
Day 709, *15.
Debray 217, 591, 606, 622, 633, *44, *48, *49, *66, *138.
Debus *63.
Decharme 249.
Degen *107.
Deike *576.
Delafosse 426, *395, *431.
Delaunay 256.
Delcros *58
v. Dellingshausen *353.
Deluc *151.
Demarçay *40.
Demokritos *346.
Denis *598.
Derbishire 96.
Desains 185.
Desanguliers *156.
Descartes *156.
Des-Cloizeaux 175, 213, 370, 463, 591, 665.
Despretz *200.
Detlefsen 555.
van Deventer 674, 678, 679, *196, *198.
Deville 701, 702, 704, 713, *6, *12, *13, *14, *15, *16, *17, *21, *34, *38, *44, *48, *66, *70, *81, *82, *131, *330, *331, *463, *464, *473.
Dewar 804, *219, *247.
Dewitz *512, *515.
Deyl, H. u. J. van 5, 7.
Dibbits *138.
Dieterici 687, *140.
Dines *159.
Dippel 3, 24, 834, *483, *486.
Dispan 260.
Ditte 540, *71, *85, *187.
Dittmar 97, *137.
Divini 4.
Dixon *28, *29, *30.
Döbereiner *6, *334.
Dogiel *575.
Dölter 214, 215.
Donath *394.
Donders 549, *284.
Doenitz 347.
Donné 26.
Donny 243, 244, *151.
Door 280.
van Dorp 201.
Dossios *422.
Douliot *241.
Drapar *123.
Draparnaud 260, 280.
Draper 256.
Drechsel 550, 572.
Dreher *391.
Drion *210.
Duboscq, 29, 96.
Dubrunfaut 557.
Duclaux 291, 568, 571.
Ducretet & Co. 816, 817.
Dufay *247.
Dufet 654, 655.
Duffy, 196, 750.
Dufour 788, *6, *151, *152, *153, *290, *576, *581.
Duhem 651, *151, *599.
Dulong 583.
Dumas 774, *31, *80, *187, *430.
Dupré 236.
Duprez *159.
Durrant *580.
Dürre 812, *79, *108, *130.
Duter 219, *221.
Dutrochet 260, 271, 280, 562.
Duvernoy 548, *435.
Dvořák 78.

E.

Earnshaw *3.
Ebell 610, 777.
Ebelmen 527, 779.
Ebert *330, *337.
v. Ebner 488, 492, *483, *487, *602.
Echols *47
Eckhard 566.
Edison *72, *76, *296.
Edlund 104, 236, *264, *265, *305, *362.
Ehrenberg 333, 346, 502, 504, 536, 587, 556, 634, 635, 636, 724, 730, *534, *566.
Eimer *509.
Einhorn 209, 411, 601, 726, *595, *596.
Eisenlohr 256.
Eissler *66.
Élie 236, *363.
Elster *105, *241, *242, *558.
Emerson 779.
Emett *209.
Emmerling *181.
Empedokles *343, *393.
Engel *42, *43, *66.
Engelmann, Th. W. 24, 833, 835.
Enklaar 557.
Epikur *346.
Erckmann *36.
Erdmann 635, 802, *184.

Erhard *212.
Ermann 803, *240.
Étard 613.
v. Ettingshausen 237.
Euler 246, *363.
Everett 41, 109.
Ewald *302.
Ewing *585.
Exner 90, 266, 267, 268, 487, 492, 824, *53, *123, *226, *367.

F.

Fabbri *290.
Fabri 285, 484.
Faè 236.
Fairbairn 811, 814, 815.
Famintzin 392, 393, 523, 547, 570.
Faraday 40, 222, 223, 233, 235, 237, 587, 822, 827, 830, 837, *52, *75, *77, *105, *107, *151, *177, *181, *197, *208, *223, *227, *237, *240, *248, *279, *280, *281, *285, *291, *305, *325, *355, *356, *363, *364, *365, *448, *449, *450, *451, *453, *456, *457, *458, *480.
Favre 61, 595, 815, *84.
du Fay *240.
Faye 256, *322, *324.
Fayet 26.
Fechner *345.
Feddersen *6, *234, *279.
Fehling 523.
Feil 783, 787.
Feodorow *62.
Ferguson *232.
Fernet *303.
Fierländer 26.
Figuier 185, 569.
Filhol 569.
Fink 819.
Fischer *540.
Fischer, H. 362.
Fischer, W. *190.
Fittica 693.
Fitzgerald *361.
Fizeau *305, *368.
Fleming *312.
Flemming *509.
Fletcher 112, 113.
Flögel *578.
Florimond 256.
Flügel, G. S. *47.
Flügge *527, *530.
Fock 654.
Fol *515, *517, *520.
Fonseca *21.
Fontana 219, *83.
Foeppl *237, *476.
Forchheimer *61, 62, 63, 104, 353.
Ford 393.
Fordos 702.
Forster *377.
Förstner 794.
Foucault 26, *305.
v. Foullon 183, 306, 320, 373, 486, 642.
Fouqué 782.
Fouret 723, 752, 776.
Fourquignon *73.
Foussereau 607, 783, 819, 852.
Francisci *155.
Le François 256.
Franke, J. F. A. *569.
Frankenheim 18, 153, 154, 155, 161, 162, 163, 165, 167, 169, 180, 188, 190, 191, 245, 260, 285, 300, 303, 309, 310, 311, 312, 317, 318, 325, 333, 335, 343, 367, 378, 389, 390, 394, 395, 398, 399, 411, 412, 416, 436, 437, 447, 448, 504, 526, 527, 537, 591, 595, 610, 631, 636, 638, 698, 699, 701, 702, 704, 706, 707, 708, 718, 720, 730, 731, 751, *40, *41, *43, *56, *154, 209, *377, *378, *379, *399, *417, *419, *429, *430, *431, *447, *601.
Frankland *8.
Franklin 257, 258, 259.
Franklin, W. S. *120.
Franz, 89.
Franzl *66.
Fraunhofer 14.
Frémy 185, 665, 815.
Fresnel *158, *364, *367, *368.
Freund 833.
Frey *535
Frick 29, 603.
Friedel *470.
Fritsch 26, *353, *569.
Fritts 709.
Fritzsche 182, 201, 802, *438.
Fröhlich *264.
Frohschammer *346.
Froment 13.
Fromme 807, 808.
Frowein *58.
Fuchs 169, 426, 699, 704, 766, *241, *431.
Fuess 18, 19, 30, 153, *80.
Funke, O. *535.
Fusinieri 260.

G.

Gad 521, 522.
Gadolin *381.
Gaffield 237.
Galilei *343, *529.
Galton *532.
Gardiner *504.
Gaspar *132.
Gassendi *346.
Gassiot *134, *232, *234, *260, *262, *267, *296, *305.
Gattermann *116.
Gaudin *395, *396.
Gaugain *237, *241, *282, *285.
Gauss 251, 285, 287.
Gautier *48.
Gay *137.
Gay-Lussac 285, 482, 729, 748, *16, *141, *152, *197, *200, *453, *463.
Gehlen *112.
Gehler *166, *236.
Geinitz 175.
Geißler *545.
Geitel *105, *240, *241, *242, *604.
Gélis 702.
Gerbrin *120.
Gerhard *463.
Gerlach 571, *512.
v. Gerlach 26.
v. Gernet *28.
Gernez 180, 181, 182, 196, 394, 621, 622, 681, 693, 695, 696, 765, *109, *112, *113, *117, *137, *138, *141, *142, *143, *151, *153, *427.
Gerstmann 568, 569.
Geuther 170, 398.
Giese *18, *241.
Gilbert 287.
Gintl 559.
Giobert 799.
Girard 26.
Giraud 708.
Gladstone 256, 829, 844, *36, *308.
Glaisher 326.
Gleichen *534.
Gmelin 219, 355, *45, *86, *112.
Göbel *524.
Goldhammer 236.
Goldschmidt 256.

Goldstein *260, *271, *275, *276, *277, *283, *284, *291, *306, *312, *313, *314, *316, *319.
Goossens 820.
Goppelsröder 573, 575, 577, *126.
Göppert *494.
Gordon 824.
Gore 183 (irrthümlich ist dort Grove gesetzt), 833, *12, *80, *151, *241, *305, *322, *586.
Goethe *163, *528.
Gottlieb 749.
Gouy 483.
Govi 219, 532.
Goeze 52.
Graebe *402.
Graham 290, 555, 556, 557, 558, 560, 564, 569, 585, 603, *6, *76, *77, *78, *81, *82, *124, *306, *600.
Grailich 90, 370, *431.
Grashof 42.
Grätz 232, 533, *366.
'sGravesande 41.
Gray 841, *247.
Gretschel *480.
Griffiths *197.
Grimaldi 236, *364.
Grimaux 524, 525, 559, 560.
Grimm, J. 26.
Grobben *525.
Gröger 776.
Groß 223.
Groth 36, 38, 45, 48, 96, 149, 178, 201, 204, 217, 292, 422, 426, 463, 490, 496, 591, 604, 655, 794, *385, *397, *407, *409, *432, *434, *583.
Grothuss *448.
Grotrian 843, *143, *149.
Gruber *511, *519.
Grübler 550.
Grünning 579, *600.
Guébhardt 283, 566.
Guglielmini *377.
Guglielmo *5, *223.
Guignard *509.
Guignet 503, 513, 557, 632.
Guldberg *13, *197.
Gurlt *182.
Guthrie 527, 614, 653, 738, 739, 743, 763, 764, 765, *199, *240.
Guyard *120.
Guyton-Morveau 592.

H.

Haag *615.
Haberlandt 537, *506.
Häckel *522.
Hagen 252, 256, 260, 285, 748, *6, *243.
Hagenbach 64, 823, *275.
Hahn 592.
Haidinger 164, 395, *169.
Hall 235, *195, *320.
Hall, Sir James 61.
Halley *156, *157, *576.
Hällström 821.
Hallwachs *338.
Hamberger *156.
Hamburger 849.
Hamilton *228.
Hammerschmidt *56.
Hampe 713.
Hankel 38, 39, 40, *241, *362.
Hannay *32, *72, *82, *126, *131, *176, *201, *209, *210, *219, *220.
Hansemann *371.
v. Hanstein *495.
Hantzsch 209, 212, 602, 622, 662, *402, *403, *596, *600.
Hartig 550.
Harting 3, 4, 634, *534, *535, *544, *547, *548, *549, *550, *551, *581.
Hartnack 24.
Hattendorf 42.
v. Hauer 239, 305, 306, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 320, 321, 322, 325, 367, 368, 369, 370, 371, 373, 391, 395, 404, 407, 436, 454, 455, 457, 460, 461, 462, 486, 506, 609, 627, 637, 641, 642, 656, 718, *50, *51, *57, *431.
Hausen *247.
Haushofer 488, *546, *548, *549, *555.
Hausmann 38, 699, 807, *383.
Hautefeuille 215, 591, 592, 713, *15, *38, *70, *72, *77, *78, *85, *128, *129, *131, *192, *193, *210, *219.
Haüy 38, 300, 634, 635, *377, *406, *428, *429.
Hawes *212.
Hawksbee 231, 285.
Hawsbee *247.
Hearder *59.
Hecht 114, 580, 613.
de Heen *173.
Heeren *59.
Hegel 512.
Heidenhain 830.
Heilmann, Ducommun & Steinlen 125, *308.
Heim 184, *296, *307.
Heinsius 557.
Heintz 196, 749.
Hellwig *120.
v. Helmholtz 223, 244, 246, 247, 248, 822, 832, 839, 843, *32, *119, *151, *154, *166, *167, *169, *190, *343, *363, *367, *373, *374, *458, *477.
Helwig 26.
Hempel *123, *323.
Hendry 775.
Hennig 806, 808.
Henrici *240.
Henrivaux 776.
Henry 256, 545, 546, *120.
Heritsch *250.
Herman, Douglas 775.
Hermann 42, 426, *394, *431.
Herrmann 471, 472, 755, 797, 800, *402, *403, *600.
Hertel 13, 15.
Hertwig, O. *515, *516, *517.
Hertwig, R. *517.
Hertz 90, *189, *234, *237, *245, *274, *301, *303, *304, *313, *320, *322, *336, *337, *358, *361, *607, *608, *610.
Herwig 236, *170, *241, *305, *325.
Hesehus 99, 101, 532.
v. Hessling 26.
Heumann 584.
Heuser *509.
de Heyde 260, 280.
Hicks 247, *374.
Highley 26.
Hjortdahl 426.
Hinrichs *395.
Hintze 695.
Hippokrates *393.
Hirschwald 174, 450, 717, 720, *384.
Hittorf 169, 170, 223, 225, 709, 837, 838, 839, 840, 843, *43, *192, *193, *220, *223, *224, *225, *226, *232, *234, *235, *236, *238, *239, *241, *248, *249, *255, *259, *261, *262, *263, *264, *266, *267, *270, *271, *274,

*275, *282, *285, *290, *291, *292, *293, *296, *299, *306, *311, *313, *316, *318, *319, *324, *338, *453, *456, *457, *604.
Hobbes *346.
Hochstetter *576.
Hodgkinson 60.
Hodgson 26.
van t'Hoff 192, 364, 562, 563, 564, 587, 609, 674, 676, 678, 679, 813, *20, *31, *33, *38, *87, *154, *196, *198, *219, *220, *394, *399, *445, *475, *476, *599.
Hofmann *38.
Hofmeister *529.
Hogarth *32.
v. Höhnel 787, *528.
v. Holger *370.
Holtz 221, 222, 831, *230, *238, *241, *254, *273, *274, *281, *307, *309, *320.
Holtzmann 287.
Homén *267.
Hood *122.
Hooke 4, 12, 25, 41, 256, *369, *377, *434, *458, *472.
Hoorweg *264.
Hopkinson 820, 824.
Hoppe *105, *241.
Hoppe-Seyler 551, 814.
Horsford 546.
Horstmann *29, *43, *44, *58, *201, *468.
Hough 256.
Houton de Labillardière *31.
Hovestadt *208.
Huber *353.
Hüfner *123.
Hugzinger 557.
Hunter *84.
Hurion 236.
Hussak 214, 215, 446.
Hutchins 224.
Huxley 26.
Huyghens 243, *364, *377.

I.

Ihmori *75, *177, *180, *183.
Ilosvay 757.
Imhof *500.
Ingenhoes 585.
Isambert *35, *44, *45, *46, *47, *48, *110, *125, *137, *138.
Isenkrahe *365.
Ishikawa *526.
Iwig 580, 613.

J.

Jacobson *402.
Jacques 40.
Jagn *605.
Jamin 290, 687, *6, *175, *186, *419.
Janisch 26.
Jannettaz 818, *389.
Janssen, H. u. J. 4.
Jarin 251.
Jaumann *605, *609.
Jawein *5.
Jeans 812.
Jellet 256.
Jerichau 562.
Jevons 268.
Joannis *49.
Jolly *421, *545.
Jordan *379.
Joubert 675, *360.
Joule 104, 533, *202, *343, *461, *463.
Joulin *47, *48, *84.
Julien, St. 96.
Julius 219.
Jungfleisch 585, 675.
Jungk 289.
Jüptner von Johnstorff 4, *39.
Jürgensen 830.
Jurin 285.
Jussieu 805.

K.

Kalischer 184, 185, 216, 238, 709, *447.
Kämpfer *228.
Kämtz *159, *161, *569, *580.
Karolyi *59. *63.
Karras *302.
Karsten 222, 540, *243.
Kart 280.
Kaufmann *576.
Kaul 256.
Kayser *84, *176, *181.
Keber *514.
Kebler 590.
Kehrmann 422.
Kekulé 411, *463, *469.
Keller 85.
Kenngott 507, *569, *576.
Kepler *348, *569.
v. Kerpely 766, *74.
Kerr 219, 235, 833.
Kerz *353.
Ketteler *267.
Kick 60, 61, 70, 85, 766.
Kießling *167, *208.
Kimmersley *228.
Kircher, Ath. 28.
Kirchhoff 41, 42, 109, 246, 248, 253, 287, 512, *111, *187, *190, *198, *199.
Klang 41, 50.
Klebs *490, *506.
Klein 20, 21, 42, 94, 166, 175, 210, 449, 450, 458, 586, 588, 701, *431.
Klein, D. 590.
Kleinschmidt 588.
Kleist *248.
Klement *546.
Klencke, H. *535.
Klien 414, 415, 485.
Klinger *400.
Klocke 55, 94, 321, 326, 347, 349, 354, 355, 369, 391, 404, 405, 406, 407, 437, 438, 444, 447, 449, 450, 451, 454, 459, 488, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 533, 618, 619, 638, 641, 642, 644, 645, 646, 648, 650, 652, 655, 656, *382.
Knapp *122.
Knight, J. A. *529.
Knoblauch 40.
Knop 316, 327, 579, 735, *383, *432, *537, *546, *597.
Knopf *81.
Knott *78.
Kny *599.
v. Kobell 488, 499, *384.
Kober 253, *155, *160, *161, *162, *472, *580.
Koch, G. A. 349.
Koch, K. R. 26, 45, 64, 103, 348, *77, *240, *583.
Köhler 748.
Kohlrausch, F. 41, 99, 100, 101, 102, 109, 115, 531, 522, 581, 809, 847, *77, *119, *387, *448.
Kohlrausch, W. 167, 184, 224.
Kohn 106.
v. Kokscharow 201, *382.
Koláček *151, *190, *197, *198.
Kolbe *469.
Kollert *241.
Kölliker *516.
Kollmann 26.
König 40, 45, 570.
Konowalow *86, *200, *474.

Kopp 196, 314, 321, 335, 343, 346, 347, 394, 399, 407, 421, 511, 540, 676, 684, 752, 803, *392, *430, *431, *463.
Korschelt *506.
Korteweg 219.
Kötschau 249.
Kraft, G. W. *157.
Krat 325.
Kratzenstein *157, *158, *160, *165.
Kraus *241, *598.
Kraut *49.
Krebs *151.
Krecke 606, *601.
Kremers 585.
Krönig *460.
Krouchkoff *77, *108.
v. Kroustschoff 581.
Kuhlmann 347, 389, 713, 725, *74, *184.
Kuhn *306.
Kühne 833.
Kühne, W. *496, *497.
Kultschitzky *516.
Kundt 38, 39, 51, 236, 242, 289, 415, 533, 785, *12, *118, *211, *213, *216, *298, *299, *302, *366.

L.

Laar *402.
La Coste *469, *471.
Lagrange 246, *3.
Lagunowitsch *579.
Lalande *209.
Lallemand 852.
Lamansky *5.
Lamarle 256.
Lambert 749.
Lamé 42, 635.
Lampadius 260.
Lamprecht *319.
Lamy *44.
Lan 813.
Landolt 524, *40.
Landsberg 351, *101, *107, *169.
v. Lang 158, 465, 551, 591, *264.
Lange, Fr. A. *346.
Langenbeck *353.
Langley 841.
Laplace 251, 252, 254, 285, 287, *456.
Lapschin 828.
Laroque 256.
v. Lasaulx 20, 95, 634, 733, *586.
Laspeyres 775.
Lattermann 85.
Laubenheimer 200, 201, *408.
Laurent 96, *74, *404, *431.
Lavalle 313, 318, 346, 367.
Lavizzari 485.
Lavoisier 333, 728, *456.
Lebaillif 10.
Lebedeff 533.
Le Bel *394.
Leblanc 321.
Le Chatelier 110, 167, 184, 545, 613, 614, 809, *19, *21, *22, *24, *25, *26, *47, *111, *197.
Lecher *246, *247, *261, *265, *325.
Lecoq de Boisbaudran 213, 217, 300, 302, 394, 606, 618, 619, 637, 642, *408.
Ledebur 768, 811, *79, *586.
Leduc 236.
Leeson 16.
Leeuwenhoek 3, *534.
Legendre 256.
Legrand *197.
Lehmann, O. *654 u. ff.
Lehot 260, 280.
Leibnitz *156, *157, *345, *458.
Leitgeb 551.
Lellmann 198.
Lemery *392.
Lemoine 696, *193.
Lenard, Ph. *613.
Leplay *74.
Lermontoff 851.
Lesage *350, *351, *352, *353, *354.
Leschamps d'Avallon 622.
Leslie *101, *102, *103.
Letheby *126.
Lévy 590, 782.
Leydenfrost 256.
Leydolt 32, 488, 491, 722, 723, 774, 779, 780, 781, *383, *569, *602.
Lhermite 567.
Lichtenberg 260, 280, *254.
Lidoff 540.
Lieben 482.
Liebermann *402.
Liebig 564, 570, 587, *112.
Liebisch 71, 72.
Liebreich 280, 524.
Liesegang 145.
Lilliman 802.
Lindelöf 256.
Link 260, 504, 634, 635, 730, *63.
Linnemann 29, 690, 691.
Linnemannus *155.
Lippmann *77.
Littmann 41, 109.
Liveing *595.
Liversidge 224.
Lockyer *16, *17, *330.
Lodge *9, 10, *361.
Loir 310, 313.
Lommel *165, *305, *367, *569.
Loomis 41, 109.
Lorentz, H. A. *368.
Lorenz *363.
Loschmidt *363, *463.
Lossen 590, 714.
Loew, O. *115, *116, *495.
Louvet *124.
Löwel 217, 666, 679.
Lowitz 569, 698.
Louyet *6, *151.
de Lucchi 236.
Luckow *63.
Lucrez *346.
Lüdeking 548, 686.
Lüdtge 256, 263, 279.
Ludwig 565, 566, 612.
Luedecke 170.
Luggin *264, *324.
Lunge 626.
Lussano *536.
Luvini *222.
de Luynes 783, 785, 787.

M.

Macfarlane *232, *239, *285.
Mach 55, 77, 79, 242, 256, 730, *1, *2, *3, *287, *612.
Macintosh 784.
Madan 215.
Maddox 26.
Maggi 236.
Magnus 256, 282, 549, 702, 704, 840, *86, *145, *151, *175, *201.
Mahler *63.
Mai 238.
Maier 138.
Maillard 96.
Main 65, *144.
Malaguti 580.
Mallard 110, 115, 117, 167, 171, 172, 174, 175, 176, 435, 438, 442, 448, 449, 463, 654, *19, *21, *22, *24, *25, *26, *396, *406, *407, *409, *413.
Mallock 109.
Malus *364.
Mann 259.
Mannheim 256.

Marangoni 64, 222, 252, 263, 786, *222..
Marbach 175, 312, 449.
Marcet *151.
Marchand 180, 378, 537, 635, *382.
Margottet 592.
Margueritte 583.
Margules 249.
Marianini 256, *123.
Marignac 158, 217, 585, 590, 591, 764, *35, *425, *431, *600.
Mariotte 243.
Markownikow 182.
Marquart, Clamor *438.
Marsden 809, *73.
Marshall 849.
Martens 767, 772, 773.
Marthet 256.
Martin 13, *448.
Martinelli 764.
Martini 250.
van Marum *200, *236.
Marx 399.
Mascart *360.
Maschke 289, 550, 581.
Masse 96.
Masson *286.
Matteucci 260, 280, *124, *222, *237, *241, *263, *290.
Matthews 64.
Matthiessen 216, 782, 860.
Maurer 109.
Maw *131.
Maxwell 220, 242, 254, 529, *220, *223, *350, *355, *359, *387, *458, *461, *462, *463, *531.
Mayer, Adolf 578.
Mayer, Robert 820.
Mayer, R. v. *343.
v. Mayrhofer 186, 809, *394.
Mazotto 757.
Meier, Fr. *15.
Meißner 289.
Melde *228.
Melikoff *49.
Melsens 256.
Mendelejew 785, *474.
van der Mensbrugghe 252, 256, 263, 268, 280, 282, *115, *162.
Merget *75.
Merian 176.
Merten 55.
Merz 52, 138, *192.
Messer 99, 102.
van der Meulen *86.
Meusel 784.
Meusnier 256.
Meyer, A. *598.
Meyer, E. v. *29, *63.
Meyer, F. 26.
Meyer, H. 224.
Meyer, Lothar 399, *463, *468.
Meyer, O. E. 42, 57, 99, 485, 492, *463.
Meyer, V. 617, 640, *15, *143, *601.
Michaelis *136, *469, *471.
Michel 240.
Michel-Levy *546.
Mile 286.
Millar 807.
Miller 594, 815, 840, *585.
Mills 514, 515, 848.
Minary 256.
Minding 286.
Minnigerode 42, 44, *381.
Minot *525.
Mitscherlich 111, 167, 172, 214, 217, 399, 426, 520, 536, 537, 591, 592, 702, 713, 766, *36, *158, *175. *429, *432.
Möbius *520.
Mohl, H. v. 15, 554, *484, *491.
Mohr *409, *415, *581.
Mohr, Fr. *370.
Moigno 55, *263.
Moissan 214, *586.
Moitessier 27.
Molesworth *346.
Möller 484, 613, 617, *130.
Molnár *30.
du Moncel *290.
de Mondésir *21, *48.
Monge 256.
Monier 513.
Monnier *598.
Montanari 285.
Montignot *576.
de Montluisant *62.
Morcy 256.
Morel 590, 701.
Morgan *270.
Morin 186, 557, *102, *103.
Morozzo *83.
Morren *66, *335.
Mosander 426, *431.
Moser 239, 243, 843, *75, *171, *172, *544.
Moszenk 569.
Moulton *316, *317.
Mousson 236, 806, 820, 822.
Moutier *362.
Mügge 67, 69, 72, 117, 171, 173, 174, 217, 370, 410, 411, *583.
Mulder 540, *86.
Müller 828, *576, *581.
Müller, A. 606.
Müller, Fr. C. G. *129.
Müller, H. *232, *238, *259, *261, *263, *279, *285, *290, *315, *323.
Müller, J. 292, 584, *569.
Müller, Johannes *514.
Müller, J. A. *132.
Müller, N. J. C. *484.
Müller, R. *13.
Müller-Erzbach *49, *58, *143, *184, *392.
Müller-Pouillet 740.
Munck 833.
Munck af Rosenschöld *222.
Muncke *59, *166, *576, *580.
Muencke 125.
Münder 197, 690, 691, 692.
Muraoka 96.
Musina *5.
Musschenbroek 9, 285, *102.
Myers *47.
Mylius 517, *481, *605.

N.

Naccari 236, *586.
Nachet 7, 8, 26.
Nadejdin *208, *219.
v. Nägeli 550, 554, 556, *6, *346, *497, *484, *485, *491, *509, *521, *598.
Nahrwold *223, *225, *238, *240, *604, *609.
Naquet *398.
Narr *222, *227, *338.
Natanson, E. u. L. *13.
Natterer *200.
Naumann, A. 612, *5, *33, *35, *36, *39, *49, *201, *383, *407, *409, *422, *423, *424, *436, *437, *439, *441, *470, *472.
Navier 42, 109, 246, *372.
Nebel *264, *595.
Neef *263, *290.
Neesen 99, 101.
Nernst 237.
Neuberg 505, 611.
Neumann, C. G. *7, *15, *112.
Neumann, F. E. 42, 49, 57, 109, 112, 113, 114, 255, *56.
Newall 282, 810, *330, *603.
Newton 58, 256, 333, *348, *350, *364, *369, *458.
Neyreneuf *21, *241, *242.
Nichols 819, *120, *125.
Nicholson *248.
Nicklès 364, 546, *431.

Nicol 540, 582, *422.
Nièpce 238.
Nies 686, 807.
Nietzki 622, 633.
Nobert 14.
Noble *60, *61, *63.
Nöggerath *576.
Noll 554, *486, *493.
Nollet *247.
Nöllner *581.
Norden *83.
Nordenskiöld 217, 801, *576.
Nordenström *116.
Nörremberg 533.
Norris 184.
Nouel *586.
Nowak 219.
Nussbaum *519.
Nyland *234.

O.

Obach 887.
Oberbeck 248, 249.
v. Obermayer 61, 260, *230, *279, *302, *594, *609.
Ochatz *566.
Odstrčil *358.
Offer 764.
Ogier *35, *220.
Okatow 41, 109.
Oliver *504.
Olivier *509.
Omodei 686, 760, 807.
Ord 513.
Oersted *112, *200.
Osmond 767, 809, 810, 819, *586, *603.
Ossian 256.
Ostwald 511, 580, 583, 585, 604, 609, 756, 843, 844, *11, *429, *454, *468, *472, *604.
v. Oettingen *28.

P.

Paalzow *120, *290, *305.
Page 532.
Pagliani 841.
Palaz 824.
Palmieri *237.
Panebianco 588, 589.
Papacino d'Antonio *59.
Papasogli 485.
Pape 548, *52, *53, *54, *55, *56.
Parmentier 213, 614, 615.
Parnell 96.
Parrot 286, 562.
Pasteur 217, 309, 312, 448, 591, 622, 675, *404.
Paul 690.
Pawlewski *182, *219.
Payen 556, 569.
Peake 259.
Péan de St. Gilles 558, 606, *601.
Pebal *33, *464.
Peddi 821.
Pekárek 90.
Peligot 776.
Pellat *604.
Pelouze 185, 774, *181.
Penrose 236.
Perkin *334.
Pernet 782.
Pernolet *73.
Peron *576.
Perrey *128.
Perrot *331.
Perry 96.
Person 96, 757.
Personne 571.
Peters *569.
Peuckert *264.
Pfaff 55, 65, 90, 114, 219, 463, *133.
Pfaundler 292, 302, 619, 638, 666, 687, 740, 741, 747, 763, 764, *58, *418, *426, *439, *440, *441, *464, *465, *466, *475, *581.
Pfeffer 520, 562, 572, *397, *485, *491, *497, *515, *598.
Pfeiffer 580, 825, *176.
Pfeilsticker *371.
Pfitzer *508.
Pflüger *511, *512, *517, *523.
Philipps 792, *162, *329.
Phipson 210, *384.
Picard *247.
v. Pichler *230, *279, *302.
Pickel 798.
Pickering 621, *58.
Pictet *182.
Pieper 784.
Pionchon 184, 809.
Pirier *214.
Pisati 702, 811.
Planck *414, *415, *448, *476.
Planté *306.
Plateau 252, 256, *159, *162.
Platter 687.
Platz *80.
Playfair *13, *201, *232.
Pleischel 800.
Plinius 257.
Plössl 26, 29.
Plücker 80, *305, *318, *319.
Plutarch 257.
Poggendorff 216, *78, *282, *457.
Pohl 26.
Poillon 814.
Poisson 42, 246, 251, 256, 286, *3, *372.
Polazzo 764
Polis 209, 306.
Politzin *328.
Popp 812.
Popper 78.
Porret 833.
Porter 17.
Potilitzin 668.
Pouillet 289, *240.
Poynting 821, *414.
Pranghe *124.
Precht 95, *49.
Prechtl *377.
Preece *225.
Preston *386.
Prevost 260, 280.
Preyer *531.
Priestley *47, *237, *240.
Prillieux *509.
Pringsheim 549, *335, *490, *494.
Prinsep *197.
Prost *599.
Provenzali 783, 788.
Pryson *232.
Pscheidl 45.
Pulfrich 109, *544.
Puluj *267, *296.

Q.

Quet *305, *322, *332.
Quincke 219, 254, 255, 263, 285, 290, 291, 343, 356, 360, 366, 390, 458, 521, 522, 547, 568, 824, 826, 830, 832, 833, 843, *110, *162, *174, *202, *243, *490, *492, *495, *500, *502.
Quint *594.

R.

Rabl *509.
Radlkofer 550, 551, *599.
Radziszewski *384.
Rammelsberg 183, 216, 426, 461, 462, 463, 468, 591, 655, 713, 766, *431.
Ramsay 580, *32, *189, *190, *201, *209, *210, *213, *219, *472, *474.
Ramsden 15.
Rankine *374, *463.
Raoult 740, *198.

Rath, G. vom 174, 397.
Rathke *469.
Rayleigh 282, *8, *9, *330.
Raynard *362.
Reade 256.
Réaumur 774.
Recknagel *201, *463.
Redtenbacher *367.
van Rees 256.
de Reffye *62.
Regéczy 561.
Regnault 265, 266, 267, 268, 709, 710, 802, *3, *170, *187, *198, *200, *201, *216.
Reicher 110, 181, 676, 677, 681, 813.
Reichert 152.
Reiff 246.
Reil *529.
Reinitzer 781, *221, *586.
Reinke 520, 521, *482, *491.
Reinsch 389, 774, *581.
Reiss 603.
Reitlinger 830, *241, *282, *306, *316.
Remak *508.
Renard 268, 269, *516, *557.
Rennie *102.
Reuleaux *223.
v. Reusch 64, 66, 67, 68, 81, 85, 94, 118, 175, 248, 391, 420, 438, 440, 447, 449, 450, 451, *594.
Reuß 833.
Reveille 555.
Reynolds 109, 248, 263, 528, 529, *529.
Riche 757, 802.
v. Richter 198, 693, *191.
Richter, M. M. 587.
Riemann 42, *3.
van Riemsdyk 698.
Rieß *169, *240, 243, *247, *248, *254, *282, *288, *297, *305, *316, *335.
Righi 219, 236, *302, *308, *311, *312, *317, *338, *611.
Rinteul *239.
Ritter 216, *240, *263.
Ritthausen 550.
de la Rive *248, *331.
Roberts, W. Ch. 556.
Robin *535.
Robinson *14.
Rodmann *62.
Rogwell 166, 788.
Roders 248.
Rohrer *569, *576.
Roiti 252.
Romanese 159, 162, 167, 169, 789.
Romich 219.
Romieu 260, 280.
Röntgen 41, 109, 219, 287, 710, 833, *259, *320, *322, *359.
Root *83.
Roozeboom *37, *137, *138, *196, *197.
Rosanoff *484.
Roscoe *137, *335, *336.
Rose, G. 38, 68, 105, 106, 164, 176, 395, 592, 593, 628, 631, 636, 814, *31, *66, *128, *195, *537, *546, *565, *568.
Rose, H. 218, 584, 704, 724, 779, 798, 800, 801, 812, 849.
Rosenbusch 18, 85, 379, *565, *602.
Rossmässler *568.
Roth *463, *472.
Rottok 259.
Rouppe *83.
Roux *516.
Rowland 40, 247, *363.
Royer 622.
Rudberg 740, 758, 759, 763, 764, *151.
Rüdorff 540, 582, 586, 625, 646, 647, 648, 650, 651, 676, 697, 744, 750, *197, *424, *599.
Rühlmann *112, *199, *259, *282, *286, *322, *369, *459.
Rumpf 591, 655.
Rußner 533.
Russow *504.
Rutley, Frank 775.
Rydberg *603.

S.

Sachs *120, *483, *496, *504, *594.
Sachs, J. v. *524, *529.
Sachsse 550.
Sadebeck 395, 396, 397.
Salcher *1.
Sale 238.
Salet *13, *305.
Salleron 503, 784.
Salm-Horstmar, Fürst zu 487.
Sanford *58.
Sang *212.
Sanio *486.
Saporito-Ricca 811.
Sarrau *61, *65.
Sauber 345.
Saussure 61, *83, *84, *158, *165.
Sautter-Lemonnier 29.
Savart 256, 282, *583.
Scacchi 214, 468, 591, 682, 718.
Schabus 365, *569.
Schacht 52.
Schaffgotsch *431.
Scharff 309.
Scheerer 180, 420, 426, *431.
Schefczick 260, 280.
Scheffler 42.
Scherck 256.
Schertel 182.
Schiff 621, 631.
Schifferdecker *136.
Schild 773.
Schildlowsky 847, *7.
Schiller 798.
Schimper 551, 553, 554, 572, *186.
Schischkoff *60.
Schlagintweit, A. u. H. *569.
Schleiden 554, *344, *482, *529.
Schleiermacher 287.
Schlömilch 42.
Schlösing 579, *21.
Schmid, E. E. *580, *581.
Schmidt *50, *539.
Schmidt, C. 16.
Schmidt, G. *363.
Schmidt, W. 291, 568, *535.
Schmidt & Hänsch 772, 773.
Schmiedeberg 550, 553, 572.
Schmitz *486, *508, *509, *513.
Schmulewitsch 533.
Schneebeli 41, *302.
Schneider *508.
Schneider, A. 515.
Scholz 723.
Schönbein 114, 573, 574, 575, *112, *127, *330.
Schönwald 798.
Schorler *509.
Schott 5, 26, 699, 723, 766, 776, 777.
Schott, O. *565, *566.
Schramm *353.
Schrauf 215, 420, *53, *395, *396, *397, *401, *428, *431.
Schröder *80, *109, *112, *113, *114, *117, *118, *121, *152, *153, *427, *430, *431.
Schröder A. *353.

Schröder, H., 90, 93, 98, 393, *105.
Schröder, Th., 14, 84, 115.
v. Schrötter 393, 774, *59, *192, *569.
Schultz-Sellack 240.
Schultz, C. 737, 740, 749, 752, 765.
Schultze, Max *482.
Schultze, O. *525, *528.
Schulze 148, 578.
Schulze, C. R. 217, 613, 669, *58.
Schulze, H. 558, 550, 852.
Schulze, R. *353.
Schumann, O. *110.
Schuster, M. 463, *112, *322, *339.
Schützenberger 707.
Schwann *482.
Schwarz, Alois 422, 548.
Schweigger *151.
Schweigger-Seidel 260.
Schwendener *484.
Scichilone 702.
Scoresby *569.
Sébert *64.
Secchi *353.
Seebeck 89.
Seeber *377, *378.
Seelheim *72.
Seely 610.
Segner 251.
Séguier 96.
Séguin 811, *298, *305.
Seibert 10.
Seibert & Kraft 147.
Selenka *515.
Selligue 5.
Sellmeier *367.
Selmi 631.
Selmons *598.
Sénarmont 113, 312, 336, 399, 654, *431, *599, *612.
Serret 256.
Sérullas 260, 280.
Shabolt 26.
Shenstone 738.
Shepard *325.
Sherman 783.
Shields 258.
Siebert, G. *347.
Siemens, Fr. 216, 238, 709, 710, 784, 811, *19.
Siemens, W. *328.
Silbermann *84.
Silow 824.
Simmler *545.
Simon 285, 287, *134, *209.
Sims *137.
Sinsteden *246.
Sire 256.
Sjögren 70.
Skinner *35, *220.
Slouguinoff *305.
Smith *517.
Smith, L. 7, 30, 238, 819, *84, *232.
Smith, Roorda *399, *441, *473.
Smitson *569.
Sohncke 64, 302, 499, *52, *53, *105, *377, *379, *380, *381, *390, *397, *407, *418, *583, *614, *615.
Soleil 55.
Sondhaus *209.
Sorby 766, 767, 779, 814, 815, *546.
Soret *159.
Southern *151.
Southworth 17.
Spangenberg 186.
Spezia 815.
Spieß *304, *612.
Splittgerber 723, 774, 786.
Spottiswoode *256, *316, *317.
Spring, W. 59, 106, 107, 110, 233, 485, 539, 558, 579, 581, 762, 763, 803, 813, 821, *98, *389, *390, *395, *421.
Staedel 588, 675.
Stahl 286.
Stefan *142, *463, *472.
Stein 26.
Steinheil *104.
Stelzner *212, *553.
Stenger 40, 586, *263, *264, *297, *322.
Stieren 219.
St. Martin 584.
Stokes 246, *3, *319, *367.
Stolba 343, 369, 844.
Stoletoff *338.
Stoney *397.
Story 43.
Straßburger *482, *486, *491, *509, *510, *516, *522, *599.
Strauß *219.
Streng *546, *547, *548, *549, *553, *557.
Stricker 29.
Strohmeyer *552.
Stromeyer 574.
Strouhal 236, 786, 787, 808.
de St.-Venant 42, 49, *371.
Sylvester *134.

T.

Tait 42, 45, 49, 72, 80, 106, 183, 532, *165, *347, *350, *354, *373, *387, *389, *458, *586.
Talbot 17, 145, 166, *56.
Tammen 99.
Tangl *504.
Tate 289.
Taylor 285.
Taylor, R. *576.
Tegetmeier 220, *593.
Tellkampf 612.
Tenne 589.
de Tessan 256.
Than *16, *34.
Thenard 748, *16.
Thomson, J. J. *331.
Thomson, J. M. 591, 820, 822, 823, 824, *187.
Thomson, W. 40, 42, 45, 49, 57, 58, 72, 103, 104, 106, 236, 247, 262, 282, 394, 421, 780, 820, 822, *58, *150, *151, *165, *187, *202, *208, *222, *232, *342, *353, *354, *363, *364, *365, *366, *372, *374, *458, *461, *463.
Thompson 96, 169, 185.
Thoulet 149, 578.
Threfall *26.
Thülke *56.
Thullie 85.
Thurston 83.
de Thury *569.
Tichanowitsch 828.
Tilden 738, *397.
Tollens 197, 198, 690, 691.
Tollinger 740.
Tomaszewski 824.
Tomlinson 83, 84, 236, 237, 260, 280, 282, 809, 812, *112, *115, *254, *586.
Tommasi 665.
Töpler 10, *244, *287, *612, *613.
Topsöe 585, 590, 591.
Tortona 6.
du Tour *240.
Traube 505, 520, 525, 611, *484, *597.
Trechmann 183, 210.
Tresca 59, 62, 85.
Tribe 829, 844.
Trommsdorff 446.
Troost 592, 713, *13, *14, *15, *38, *70, *72, *77, *78, *81, *82, *128, *129, *192.

Trotter *440.
Trowbridge 236, 282.
Tschermak 72, 463, 654, *397, *399, *428, *431.
Tschijewski *32.
Tschirikow *77.
Tumlirz 40, 256, 822, *7, *8, *30, *336, *568.

U.

Uchatius 83.
v. Uljanin 710, 711.
Ulrich 458.
Upman *63.
v. Urbanitzky *316.
Urech 523.
Uzielli 486.

V.

Valson 585.
Valton 812.
Varley 263, *261, *279.
Vater 48.
Velten 687, *140.
Venturi 260, 280.
Ventzke 569.
Verdeil *535.
Verdet *367.
Verneuil 665.
Verworn *519.
Vesque 513.
Vicentini 686, 760, 807.
Vieille *19, *26, *27, *28, *61, *64, *65, *66.
Vierordt 562.
Vignotti *62.
L. da Vinci 283, *163.
Violle *73.
Virchow *502.
Vöchting *521.
Vogel, Fr. *581.
Vogel, H. W. 26, 240, 785, 849, 852, *537.
Vogelsang 333, 336, 362, 363, 420, 625, 731, 732, 733, 734, 735, 737, 767, 882, *545.
Vogt, J. H. L. 781, *565.
Voigt 41, 42, 49, 50, 109, *134, *367, *583.
Voigt, Carl *598.
Voigt, J. G. *353, *385.
Volger 175, 349, 457, 458, *581.
Volkmann 254, 286, 287.
Voller *313.
Volpicelli 219.
Volta 260, 280, *240, *580.
de Vries 520, 549, 555, *485, *490, *491, *492, *500.

W.

Waage *15.
van der Waals 255, *197, *201, *219, *461, *463, *472.
Wächter *282, *566.
Wackernagel 312, 335.
Wagenmann 291, 568.
Wagner 692, 748, *63.
de Waha 829, *291.
Waidle *83, *107, *173.
van de Wal 585.
Waldeyer *509.
Wall 259, *247,
Wallach 695.
Waller 622, *109, *159, *580.
Walrand 812.
Walsh *248.
Wanklyn *13, *14. *201.
Warburg 45, 50, 84, 97, 101, 102, 185, 220, 224, 235, 839, 842, *103, *105, *123, *127, *150, *151, *165, *176, *177, *181, *183, *211, *222, *223, *308, *323, *328, *335, *388, *593.
Warren de la Rue 828, *232, *238, *259, *261, *263, *279, *285, *290, *315, *323.
Watson *240, *248.
Watt 775, *42, *151.
Way *308.
Weber, C. L. 806, *305.
Weber, E. H. 91, 258, 271, 272, 273, 275, 276.
Weber, F. *176.
Weber, R. 280, 486, 632, 708, 782, 824.
Weber, W. 91, 99, 258, 260, *346, 387.
Wedding 773.
Wedgewood 822, *476.
Weickert 25.
Weidmann 102, 782.
Weil *831.
Weinhold *44.
Weinstein 286.
Weisbach 42, 174.
Weiß, E. 370, 732, 733, *56.
Weißmann *519, *525, *526.
Weitbrecht 285.
Weith *192.
Welker 18.
Welter 152.
v. Weltrubsky *287.
Wenham 26, 98.
Wentzel 79.
Wenzel *1.
Weppen 569.
Werner 326.
Wernicke 166.
Werth 767, *586.
Wertheim 41, 55, 109, 235, 242, 285, 286, 440, 811.
Weselsky 26.
Wesendonck *286, *324.
Westermaier *485.
Westfeld *377.
Weyrauch 42, 85.
Wheeler 250, 819, *125.
Whitaker 785.
Wichelhaus *438.
Wichmann *195, *547.
Wiebe 782, 783.
Wiebel 557, 561.
Wiedemann, E. 217, 224, 245, 548, 669, 758, 760, 803, 807, *253, *267, *276, *277, *292, *312, *314, *337, *602, *604.
Wiedemann, G. 56, 97, 101, 102, 115, 235, 607, 833, 839, 843, 848, 851, *49, *120, *241, *250, *253, *259, *276, *282, *286, *316, *319, *322, *330, *355, *476, *593.
Wieler *485.
Wiener, Chr. 265, 266, 775, *379, *435, *436.
Wiesner *483, *484.
Wießner *371.
Wilconquist *116.
Wild *334.
Wilhelmy 285, 287, 580.
Wilkinson *134.
Wille *509.
Williams 590, *80.
Williamson *451, *453.
van der Willigen 256, *263, *306.
Wilson 290.
Wimmel 751.
Winkelmann 582, 686, 807, *142.
Winkler 42, 725.
Wislicenus *15, *394, *400.
Witt 77, 211, 622, 663.
Witte *576.
Wittjen 95.
Wittstein 584.
Wittwer *371, *377, *393.
Witworth 813.
Wöhler 217, 587, 591, 705, 706, 713, 799, *6, *38, *194.

Wollaston 25, *377, *625.
Wolf *209, *210.
Wolf, C. 235.
Wolf, M. *613.
Wolff, Chr. *156, *158.
Wolz *544.
Woodcock 555.
Woodward 26.
Worthington 251, 283, *271.
Wright 393, 558, *18, *298.
Wrightson 806.
v. Wroblewski 115, *36, *37, *124, *216, *217, *218.
Wulff 321, 322, 323, 324, 413, 414, 489, *380, *381, *407, *614, *615.
Wüllner 220, 824, *143, *145, *149, *170, *197, *234, *257, *330, *476.
Wunder 777, 779, *537, *546.
Wurster *18.
Wurtz *13, *14, *464.
Wyckoff 259.
Wyrouboff 213, 214, 349, 370, 410, 426, 435, 446, 468, 489, 590, 592, 613, 654, 675, 682, 794, *404, *408, *410.

Y.

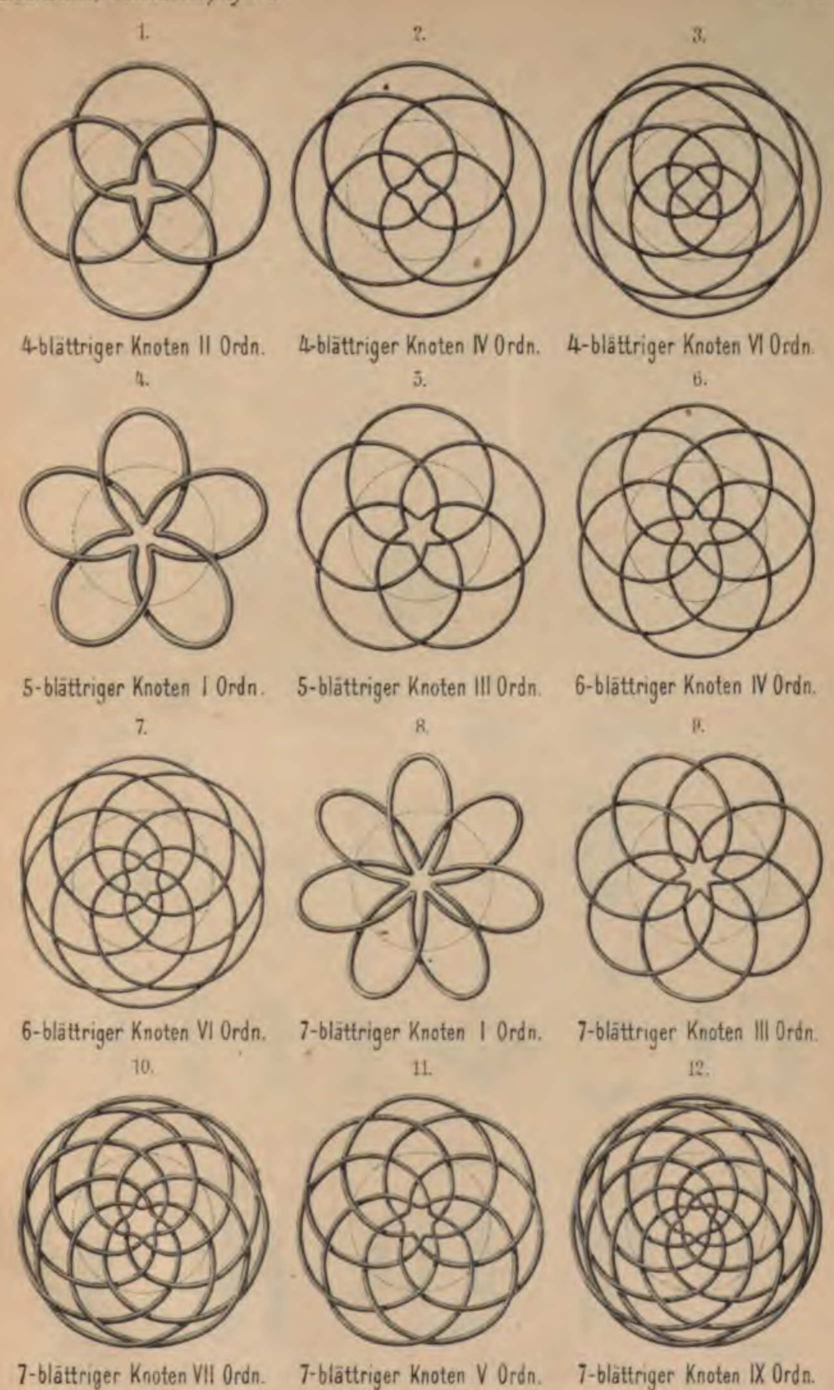
Young 41, 251, 260, 285, 286, 580, *32, *189, *190, *200, *210, *219, *364, *472, *474.

Z.

Zacharias *573.
Zamminer *431.
Zantedeschi *74.
Zehme *431.
v. Zepharovich 365, 588, 591, *587, *588.
Zeiß 5, 15, 26, 52, 138, 147, *564.
Zimmermann *482, *484, *599.
Zincke 196, 200, 201, 206, 604, 605, 688, 692, 693, *402, *408, *409.
Zirkel 361, 362, 363, 366, 721, 731.
Zöllner *41, *346, *353.
Zott 560.
Züblin *15.
Zulkowski *123.

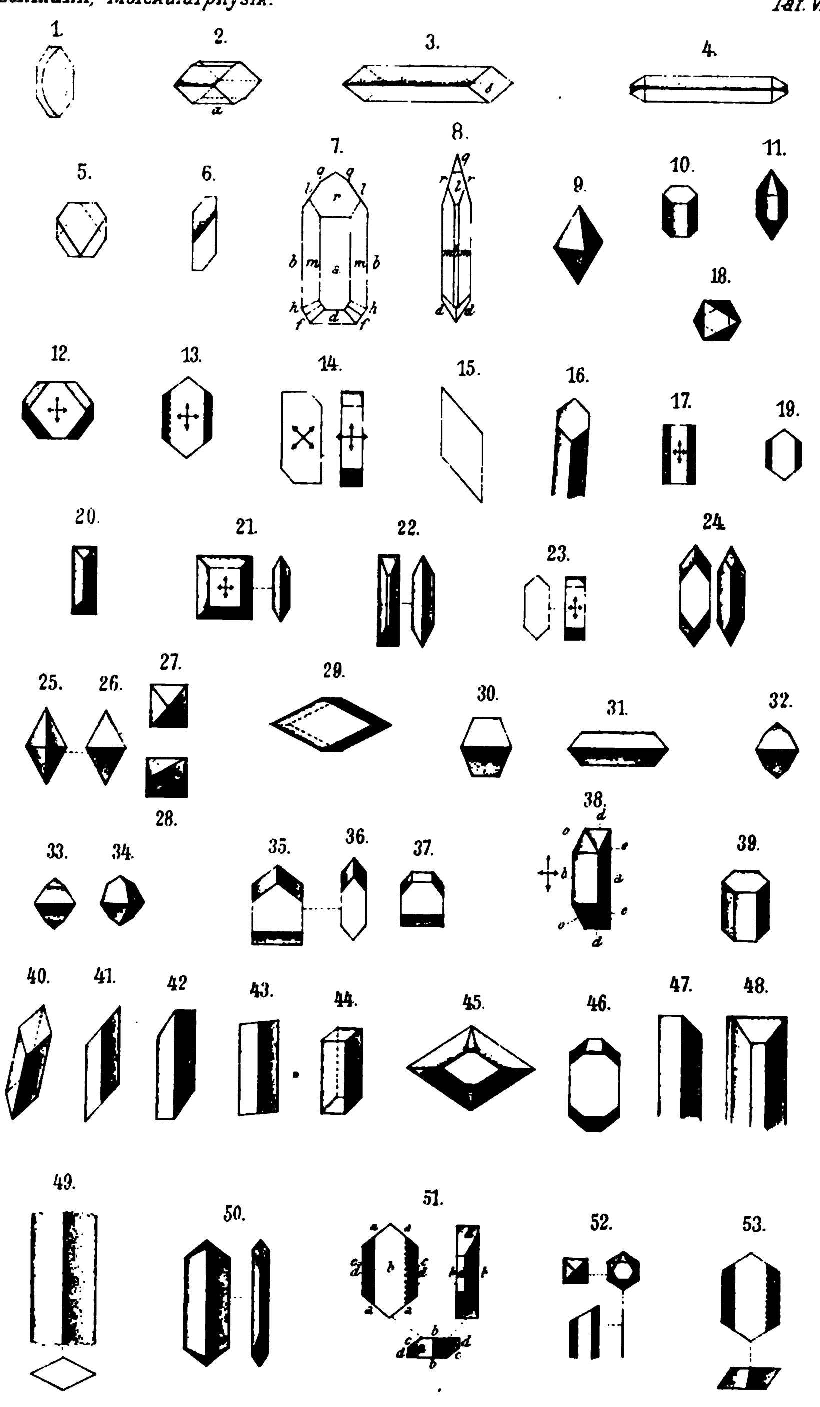
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.


b
k
c
l
d
m
e
n
f
o
g
p
h
q
O. Lehmann gez.



O. Lehmann, gez. Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig. Lith. Anst. v. E.A. Funke, Leipzig.

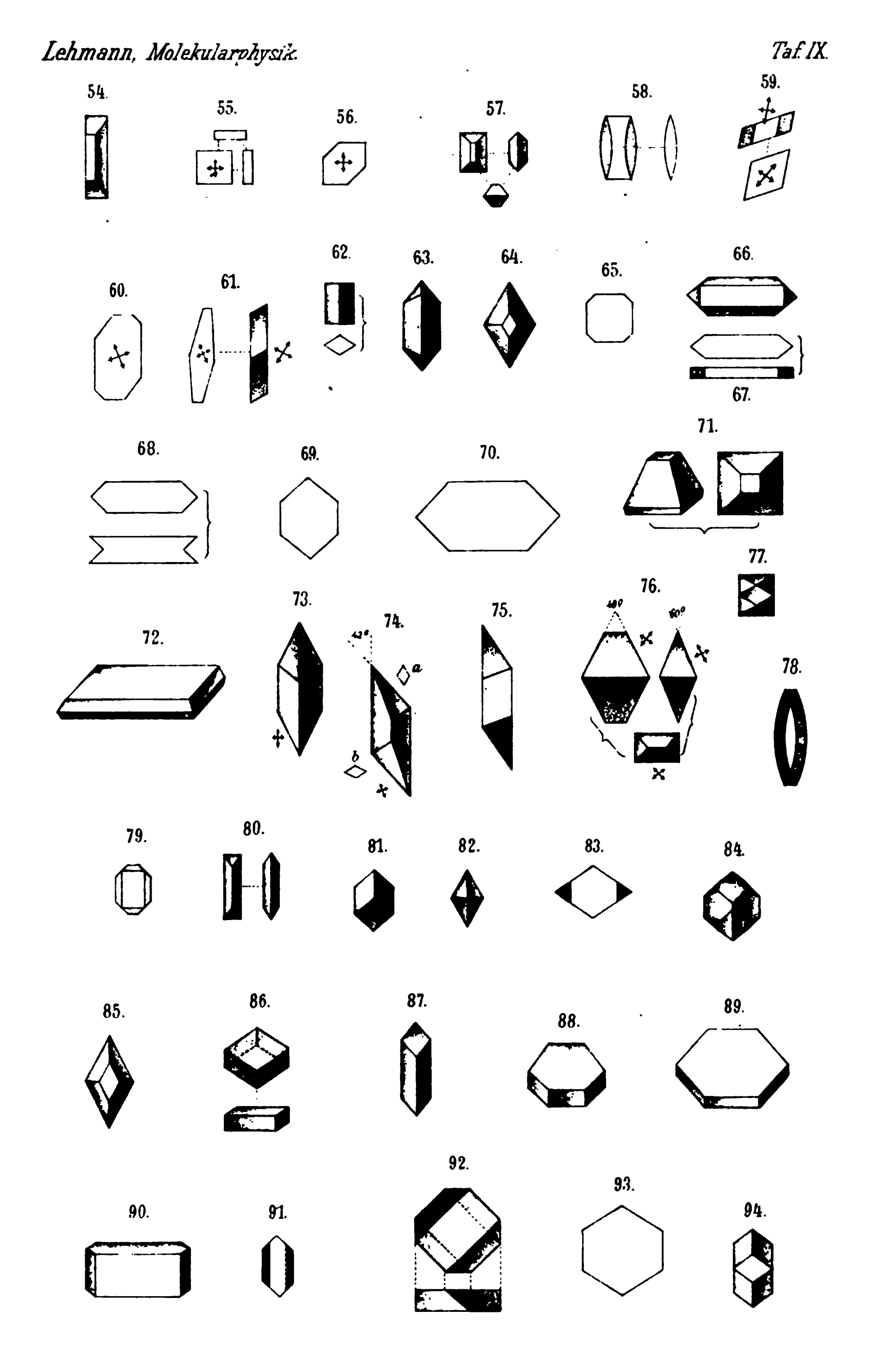




O. Lehmann gez.

Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig.

Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.



O. Lehmann gez. Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig. Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.

1.

2.

3.

5.

4.

6.

7.

8.

9.

Figg. 1–4 n. Töpler, 5–9 n. Sohncke.

Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig.

Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.



Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

